

SÉRIE A, N° 3033

N° D'ORDRE :

3905

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN NÉEL

1^{re} THÈSE. — HYDRATATION DES POLYMÈRES HYDROPHILES. SOLUBILITÉ. RELARGAGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 mars 1958 devant la Commission d'examen.

MM. WURMSER *Président.*

CHAMPETIER } *Examineurs.*
MAGAT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958

SÉRIE A, N° 3033

N° D'ORDRE :

3905

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN NÉEL

1^{re} THÈSE. — HYDRATATION DES POLYMÈRES HYDROPHILES. SOLUBILITÉ. RELARGAGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars 1958 devant la Commission d'examen.

MM. WURMSER *Président.*
CHAMPETIER } *Examineurs.*
MAGAT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN



Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JUNG	T	Pétrographie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WIEMANN.....	T	Chimie organ. structurale.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
JOB	T	Chimie générale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	HOCART	T	Minéralogie.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
ROUGLAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie.	MALAYARD	T	Aviation
TEISSIER	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. des Fonctions.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
PIVETEAU	T	Géologie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ULICH	T	Physiologie végétale.
FAVARD	T	Mécanique générale	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
COULOMB	T	Physique du Globe.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)	CHABEAUD	T	Botanique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
KASTLER	T	Physique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
EPHROSSI	T	Génétique.	LELONG	T	Mathématiques générales
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
GAUTHIER	T	Biologie végétale (P.C.B.)	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
MAX MORAND.....	T	Physique.	E. ROCH	T	Géologie.
SOLEILLET	T	Physique.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DANJON	T	Astronomie.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LENNUEJER	T	Physique (P.C.B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	RIZET	T	Génétique.
PETIT	T	Biologie maritime.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques
GALLIEN	T	Embryologie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)	SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).
DR. GUIGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)	AIGRAIN	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	BRUSSET	T	Chimie (P.C.B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	M. LEVY	T	Physique théorique.
AUDUBERT	T	Electrochimie.	LENORMANT	T	Physiologie.
L'HÉRITIÈRE	T	Génétique.	M ^{me} CHAIN	T	Chimie biologique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
THURY	T	Mécanique appliquée.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DUBREIL	T	Arithm. et théorie des nombres.	LEDERER	T	Chimie biologique.
QUELET	T	Chimie organique.	M ^{me} DUBREIL-JACOTIN	T	Mathématiques.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	M ^{me} LELONG - FERRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
			J. DUBOIS	T	Chimie.
			LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
			LE ROLLAND	T	Mécanique des fluides.
			MICHEL	T	Chimie (P.C.B.).

Secrétaire Général CH. MONIER.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. CHAMPETIER

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur Honoraire du Centre National
de la Recherche Scientifique,
Directeur des Etudes
à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie.

En témoignage de ma respectueuse gratitude

A MA MÈRE

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie, sous la Direction de M. le Professeur G. Champetier.

Par les encouragements constants qu'il m'a prodigués, par ses avis éclairés et par son enthousiasme, M. le Professeur G. Champetier a été pour moi un maître que j'admire. Qu'il me permette de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à manifester toute ma gratitude à M. Drisch, au personnel du Service de Recherches du « Comptoir des Textiles artificiels », et à Mme J. Parrod, du Laboratoire de Chimie macromoléculaire, pour leur collaboration précieuse dans la réalisation d'échantillons filés et leur examen radiocristallographique.

J'adresse tous mes remerciements à mes camarades de laboratoire pour le climat très amical que j'ai trouvé au milieu d'eux, et tout particulièrement à M. K. Ashar dont les encouragements m'ont aidé tout au long de ce travail.

HYDRATATION DES POLYMÈRES HYDROPHILES.

SOLUBILITÉ. RELARGAGE

Par JEAN NÉEL

INTRODUCTION

Il est expérimentalement bien connu que les solides, préalablement desséchés, absorbent de l'eau lorsqu'ils sont placés au contact d'une atmosphère humide. Ce phénomène, qui se manifeste par une augmentation de poids de l'échantillon étudié, s'accompagne parfois de modifications importantes des propriétés physiques et mécaniques du solide.

Cet effet est particulièrement caractérisé dans le cas de substances cristallisées correspondant à des structures ioniques ou moléculaires (cristaux minéraux ou organiques). On considère alors que l'eau est chimiquement liée au composé en question et que celui-ci forme un ou plusieurs hydrates définis. Une telle interprétation est thermodynamiquement cohérente dans la mesure où il est possible de montrer expérimentalement que la coexistence de deux formes différemment hydratées dans le solide, entraîne l'univariance du système et que la tension de la vapeur en équilibre est alors une fonction univoque de la température (tension de décomposition des hydrates) (1).

Dans certains autres cas, les modifications subies par le solide sont négligeables et le phénomène se réduit visiblement à un effet de surface interprétable par les théories classiques de l'adsorption.

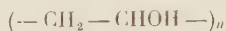
Entre ces deux extrêmes, les composés à structure macromoléculaire présentent un comportement plus complexe. Des reprises d'humidité souvent importantes, liées à des variations notables des caractéristiques mécaniques et à des modifications du cliché de diffraction de rayons X, ne peuvent être attribuées à un phénomène uniquement superficiel. Néanmoins, l'impossibilité de mettre en évidence une univariance du système binaire solide-vapeur d'eau en un domaine aussi restreint

(1) P. PASCAL, *Chimie Générale : Cinétique, Thermodynamique, Équilibres*, Masson et C^{ie}, Paris, 1950, 2, 389.

soit-il, exclut l'hypothèse simple d'une suite discontinue d'hydrates parfaitement définis analogues à ceux que l'on envisage dans le cas d'un sel minéral.

Nous avons cherché à préciser, dans le travail que nous présentons, le mécanisme de cette hydratation. L'idée directrice de cette étude a été de substituer au système binaire solide-vapeur d'eau qui est parfaitement décrit par l'isotherme d'absorption, mais dont l'interprétation est délicate dans le cas d'une réaction non superficielle, un système ternaire solide-solution aqueuse dans laquelle le soluté, jouant un rôle de témoin, permet d'étudier la répartition de l'eau entre la phase solide et la solution.

Deux composés macromoléculaires présentant une sensibilité marquée vis-à-vis de l'eau ont été examinés : l'alcool polyvinylique :



et la sérum-albumine de cheval. Le premier est un polymère de synthèse, à structure particulièrement simple. Ses possibilités de réaction se réduisent à celles de ses fonctions hydroxyles latérales. Il peut être considéré comme un modèle simplifié des polyosides naturels tels que la cellulose, l'amidon, le glycogène, etc. Le second est un polypeptide naturel, complexe, qui présente une grande réactivité chimique du fait de la présence de fonctions latérales très diverses portées par la chaîne macromoléculaire et de son caractère polyélectrolytique.

Après avoir exposé les principes de la méthode d'étude que nous avons utilisée, nous présenterons les conclusions expérimentales et théoriques auxquelles nous sommes parvenu par son application à ces systèmes.

CHAPITRE PREMIER

Méthode d'étude.

La quantité d'eau fixée par un solide peut être évaluée par deux méthodes que nous qualifierons de directe et d'indirecte.

Méthode directe. — L'échantillon, préalablement desséché, est placé, pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse, au contact d'une atmosphère dont la température et le taux d'humidité sont contrôlés. La mesure, à température constante, de l'augmentation relative de poids du solide en fonction de la tension de vapeur d'eau, permet le tracé d'un isotherme d'absorption. Ces expériences, réalisées sur des composés macromoléculaires, montrent que la plupart de ceux-ci pré-

sentent des reprises d'humidité appréciables ⁽²⁾, exception faite pour ceux qui ne possèdent aucune fonction polaire comme le polythène ou le caoutchouc ⁽³⁾ pour lesquels l'accroissement maximum de poids est de l'ordre de 1 p. 100. Les valeurs trouvées varient légèrement avec l'état physique du polymère solide ⁽⁴⁾.

Les formes des isothermes d'absorption sont généralement interprétées en faisant appel aux considérations théoriques de I. Langmuir et de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller sur l'adsorption des gaz par les solides ⁽⁵⁾, ou à celles de W. Henry sur la solubilité.

Les deux premières théories ne sont valables que pour des phénomènes superficiels. En supposant que les molécules adsorbées se disposent sur la surface du solide en une couche monomoléculaire où elles sont toutes dans le même état énergétique, I. Langmuir est conduit à prévoir que la quantité adsorbée par unité de masse du solide est liée à la tension de vapeur par la relation :

$$m = m_s \frac{AP}{1 + BP}$$

m = masse adsorbée ;

m_s = masse qui serait adsorbée si la couche monomoléculaire était saturée ;

P = pression du constituant adsorbé au-dessus du solide ;

A, B = deux coefficients caractéristiques du couple gaz-solide à la température considérée.

L'analyse de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller généralise celle de I. Langmuir en envisageant les molécules adsorbées réparties en un grand nombre de couches monomoléculaires successives, la première de celles-ci se singularisant par une valeur différente de l'énergie moléculaire. Dans ces conditions, l'application de la statistique de Maxwell-Boltzmann conduit à la fonction :

$$m = m_s \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P/P_0]}$$

P_0 = pression de vapeur saturante du composé adsorbé à la température considérée ;

C = coefficient supérieur à 1, caractéristique du couple gaz-solide à la température considérée.

⁽²⁾ A. D. McLaren et J. W. Rowen, *J. Polymer. Sci.*, 1951, **7**, 289.

⁽³⁾ A. J. Wildschut, *Technological and Physical Investigations on natural and synthetic rubbers*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, 1946, 36.

⁽⁴⁾ P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose fibres*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels, 1949, 182.

⁽⁵⁾ S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 309 ; S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723 ; I. Langmuir, *J. amer. chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.

Contrairement aux conceptions précédentes, l'application de la loi de solubilité de W. Henry à un tel système suppose que le phénomène intéresse toute la masse du solide et qu'il s'établisse un équilibre physico-chimique entre les deux phases. L'égalité des enthalpies molaires partielles entraîne une relation entre la quantité absorbée et la tension de vapeur :

$$(\bar{G})_0 + RT \text{ Log } \gamma x = (\bar{G})'_0 + RT \text{ Log } f p$$

$$x = K \frac{f}{\gamma} P.$$

x = variable proportionnelle à la quantité absorbée ;

f = coefficient de fugacité du constituant absorbé dans la vapeur ;

γ = coefficient d'activité de ce même constituant dans la solution solide.

La forme de l'isotherme d'absorption est alors conditionnée par les variations simultanées en fonction de la pression et de la concentration des coefficients de fugacité et d'activité du constituant qui se partage entre les deux phases.

Les résultats obtenus par la méthode directe ont été très souvent interprétés par comparaison avec les prévisions des théories de l'adsorption. Du rapprochement entre la forme des isothermes expérimentaux et celle de la courbe représentative de la fonction de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, il a été souvent conclu que l'hydratation d'un composé macromoléculaire était un phénomène d'adsorption en couches multiples.

Cette conception a dû être modifiée lorsqu'il est apparu que l'effet en question n'était pas superficiel. La preuve en a été principalement fournie par la comparaison des clichés de diffraction de rayons X obtenus avec des échantillons secs et humides. Cet examen montre des altérations sensibles du diagramme aussi bien pour de faibles ⁽⁶⁾ que pour de fortes ⁽⁷⁾ valeurs de l'angle de Bragg. L'hydratation provoque donc simultanément des perturbations dans la périodicité à petite et à grande distance des centres diffusants dans le solide. Cet effet est particulièrement net dans le cas des protéines ⁽⁸⁾ qui subissent un véritable phénomène de cristallisation en atmosphère humide.

Cette remarque a conduit à étendre les théories de l'adsorption à des sites réactifs sur lesquels les molécules d'eau viendraient se déposer en couches successives, ces sites étant plus ou moins assimilés aux fonctions dipolaires de la macromolécule ⁽⁹⁾. Une telle analyse revient finalement à envisager la disposition relative des deux types de molécules

⁽⁶⁾ G. FOURNET et P. ANTZENBERGER, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 394.

⁽⁷⁾ C. LEGRAND, *Ann. Phys.*, 1953, **8**, 863.

⁽⁸⁾ J. D. BERNAL, *J. Chim. phys.*, 1938, **35**, 179.

⁽⁹⁾ M. DOLE, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 25.

dans la phase solide supposée homogène, c'est-à-dire à étudier l'entropie de la solution d'eau dans le polymère solide. Il est équivalent de généraliser la loi de W. Henry en tenant compte du fait que le système eau-polymère n'est pas idéal et que la vapeur n'est pas un gaz parfait.

Ce rapprochement entre le comportement d'un composé macromoléculaire linéaire humide et celui d'une solution d'eau dans un liquide organique nous a semblé utile. Il permet d'expliquer une hydratation profonde du solide sans qu'il soit nécessaire d'envisager l'existence d'une suite discontinue d'hydrates définis, et suggère d'étudier le comportement du polymère lorsqu'il est placé au contact de solutions aqueuses où le potentiel chimique de l'eau peut être amené à varier de façon contrôlée.

Méthode indirecte. — Une première possibilité consiste à laisser gonfler le solide préalablement séché, dans une solution aqueuse d'un corps témoin choisi pour son inertie chimique vis-à-vis du composé organique. Ce dernier est ensuite séparé par filtration ou par centrifugation, et la variation de titre subie par la solution au cours de cette opération permet d'évaluer la quantité d'eau absorbée par une masse unitaire du polymère. La répétition de l'expérience à température constante, avec des solutions de titre initial différent, conduit au tracé d'un isotherme représentant la quantité d'eau fixée en fonction de la concentration de la solution en équilibre, variable liée au potentiel chimique de l'eau. Sous cette forme, la méthode en question n'est valable que si le témoin est réellement inactif et si le polymère est insoluble.

Pour éviter ces deux restrictions, G. Champetier ⁽¹⁰⁾ remarque que les résultats ainsi obtenus décrivent partiellement les états d'équilibre dans un système ternaire hétérogène : composé macromoléculaire-eau-corps témoin. Il propose de les compléter par le tracé du réseau des droites de conjugaison qui joignent, dans un diagramme, les points représentatifs des phases qui s'équilibrent. Ceci revient à appliquer au système considéré une ancienne méthode, connue sous le nom de « méthode des restes » ⁽¹¹⁾, utilisée en chimie minérale pour déterminer les formules des sels doubles ou hydratés à solubilité non congruente.

Dans un système ternaire isotherme et isobare dont l'évolution peut être représentée sur un diagramme triangulaire plan, il existe des relations graphiques entre les points figuratifs M_1 , M_2 , M_3 , des phases qui se séparent et celui qui représente la composition de l'ensemble du système T. La conservation de la masse de chacun des trois constituants exige que T soit le barycentre des points M_1 , M_2 , M_3 affectés de coeffi-

⁽¹⁰⁾ G. CHAMPETIER, *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 5.

⁽¹¹⁾ P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson et C^{ie}, Paris, 1956, **1**, 65 ; F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1893, **41**, 75.

cients respectivement proportionnels aux masses m_1, m_2, m_3 des phases représentées. Si deux phases M_1 et M_2 coexistent, T est situé à l'intérieur du segment M_1M_2 de telle façon que :

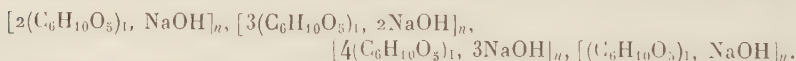
$$m_1 \overline{TM_1} = -m_2 \overline{TM_2}.$$

S'il y a trois phases M_1, M_2, M_3 en présence, T est placé à l'intérieur du triangle $M_1M_2M_3$ de façon à satisfaire la relation :

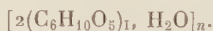
$$m_1 \times \text{surf. (TM}_2\text{M}_3) = m_2 \times \text{surf. (TM}_3\text{M}_1) = m_3 \times \text{surf. (TM}_1\text{M}_2).$$

Pour déterminer la formule d'un composé d'addition M_1 qui ne peut être isolé de ses eaux mères par lavage, il suffit de situer son point figuratif par l'intersection de plusieurs droites de conjugaison choisies à l'intérieur de son domaine de stabilité. Chacune d'elles peut être définie par le point représentatif T du système total et celui, M_2 , qui correspond à la solution saturée du composé défini qui cristallise dans ces conditions. Il est possible de préciser cette direction en analysant des échantillons différemment essorés de la masse cristalline (restes) représentés graphiquement par des points alignés sur la droite de conjugaison recherchée.

L'extension de cette méthode à des systèmes où intervenait un constituant macromoléculaire a conduit à la description complète des équilibres cellulose-eau-soude et cellulose-eau-thiosulfate de sodium ⁽¹⁰⁾. L'étude du comportement de la cellulose native dans les solutions de soude fait apparaître quatre focalisations des droites de conjugaison sur l'axe cellulose-soude, correspondant aux quatre alcali-celluloses :



Dans les mêmes conditions, le diagramme du système cellulose I, eau, thiosulfate de sodium présente une convergence en un point dont il est possible de traduire la composition par la formule :



Il semblerait donc, à première vue, que l'application de la méthode des restes à ces systèmes conduise à des résultats simples, comparables à ceux qui sont obtenus dans l'examen des systèmes minéraux. Cette conclusion est en désaccord avec ce que nous avons déjà exposé et en particulier avec le fait que les polymères hydratés ne présentent pas de tension de décomposition fixe. Cette contradiction apparente est à l'origine de multiples discussions concernant ces équilibres et justifie les précisions suivantes :

Considérons un système ternaire PAB (fig. 1), P et B étant deux constituants cristallisables dans les conditions où sont réalisées les expériences, et A le solvant. Supposons que P et B puissent former une suite discontinue de composés d'addition $PmBn, PpBq...$ Soit π ,

$I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ la courbe de solubilité. Les points P, PmBn, PpBq, ..., B, délimitent dans la zone relative aux systèmes hétérogènes plusieurs surfaces triangulaires numérotées, sur la figure, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Ces surfaces ne sont pas thermodynamiquement équivalentes. Les zones d'indice impair représentent des systèmes trivariants où coexistent une phase solide P, PmBn, PpBq, B, et une solution saturée représentée par un point du segment correspondant de la courbe de solubilité. A température et à pression constantes, conditions ordinaires de l'expérience, la composition de la phase solide y est fixe. Aux numéros pairs correspondent des triangles rassemblant des systèmes divariants où s'équilibrent deux phases solides et une solution saturée. A température et pressions constantes, la composition des trois phases y est invariante. En conséquence, si nous réalisons une série de mélanges hétérogènes ne différant que par la proportion de B, les points figuratifs des systèmes ainsi constitués se situent sur l'isologue D et se trouvent successivement dans des régions où la composition de la phase solide et celle de la solution surnageante sont alternativement invariantes. Si nous

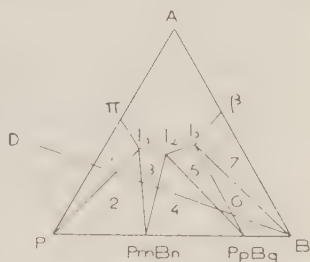


Fig. 1.

Fixation de la Soude par la Cellulose Native

Moles NaOH / Motif $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -

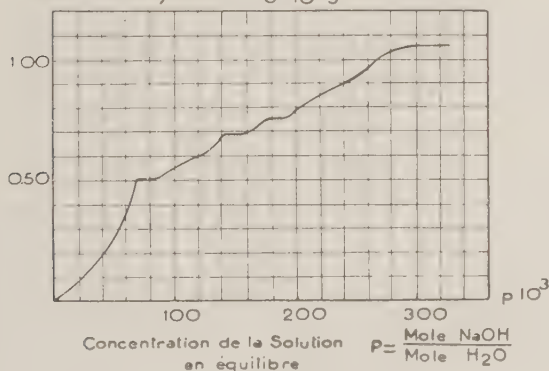


Fig. 2.

pendant à des points intérieurs aux zones paires, mettra en évidence la présence simultanée de deux phases solides.

Ces courbes de fixation ont été tracées dans le cas des systèmes cellulose-eau-hydroxydes alcalins ⁽¹⁰⁾ (fig. 2) et cellulose-eau-électrolyte ⁽¹⁰⁾.

représentons graphiquement la quantité du constituant B fixée par une masse unitaire de P en fonction de la composition de la solution en équilibre, la courbe figurative présente une allure type en « marches d'escalier ». Corrélativement, l'examen microscopique des cristaux relatifs à des systèmes corres-

Leur forme est loin de présenter les discontinuités prévisibles à partir d'un mécanisme supposant le phénomène réduit à la formation d'alcali-cellulose et d'hydrates de cellulose parfaitement définis. Elles se rapprochent bien plus de celles que l'on obtient dans le cas de composés minéraux syncristallisables ⁽¹²⁾.

Ces remarques n'interdisent aucunement de considérer la fixation préférentielle de l'un des constituants d'une solution binaire par le polymère immergé, comme caractéristique d'une plus forte interaction entre celui-ci et le réactif absorbé, et de tirer de la forme de la courbe de fixation des renseignements sur le mécanisme du phénomène ⁽¹³⁾.

Si nous représentons la composition de la phase solide en équilibre avec une solution AB où le rapport moléculaire $\frac{n_B}{n_A}$ a pour valeur p , par la formule la plus générale qui tient compte de ses possibilités d'évolution continue P, $a(p)A$, $b(p)B$, $a(p)$ et $b(p)$ étant les quantités de A et de B associées à la masse unitaire de P dans la solution solide, les résultats de l'analyse d'un reste, ramenés à l'unité de masse de P, seront :

$$\begin{aligned}x &= a(p) + \lambda \quad \text{pour le constituant A} \\y &= b(p) + \lambda p \quad \text{pour le constituant B.}\end{aligned}$$

λ étant un paramètre variant avec l'importance relative des deux phases dans l'échantillon analysé. L'élimination de λ conduit à l'équation de la droite de conjugaison :

$$y = b(p) + p[x - a(p)].$$

La focalisation de ces droites, pour des valeurs différentes de p , en un point de l'axe PB ($y = \beta$, $x = 0$) indique que, dans la solution solide, les quantités $a(p)$ et $b(p)$ des deux réactifs A et B sont liées par la relation :

$$b(p) = \beta + pa(p).$$

Celle-ci suggère une fixation directe de la fraction β du réactif B sur le polymère P sans qu'on puisse pour autant confondre cette association avec la phase solide.

Une convergence en un point de l'axe PA ($y = 0$, $x = \alpha$) exige :

$$b(p) = p[a(p) - \alpha]$$

et indique que, dans la phase solide, une fraction α de A a cessé d'être solvante vis-à-vis du constituant B et peut être éventuellement considérée comme liée au polymère.

⁽¹²⁾ P. PASCAL, *Chimie Générale : Cinétique, Thermodynamique, Équilibres*, Masson et C^{ie}, Paris, 1950, 2, 432, fig. 209.

⁽¹³⁾ G. CHAMPETIER et J. NÉEL, *Bull. Soc. chim.*, 1949 M, 16, 930.

L'application de la méthode des restes aux systèmes ternaires dont un constituant est macromoléculaire, permet donc d'en décrire le comportement avec le maximum de précision. Néanmoins les phénomènes de gonflement interdisent une définition expérimentale précise des phases qui s'équilibrent. Dans ces conditions, l'examen du réseau des droites de conjugaison ne conduit pas à des conclusions aussi sûres que celles qui sont déduites de l'étude des ensembles où n'interviennent que des cristalloïdes. Il n'est pas possible, sans considérations extérieures, d'affirmer, à partir de ces seules expériences, un mécanisme explicatif du phénomène d'absorption préférentielle. Nous exposerons, dans chacun des deux cas particuliers que nous allons traiter, comment ces réactions ont néanmoins pu être interprétées.

CHAPITRE II

Comportement de l'alcool polyvinyle dans les solutions salines aqueuses.

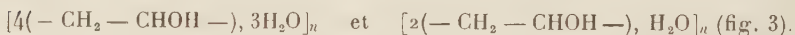
L'étude des équilibres de gonflement de l'alcool polyvinyle, dans les solutions aqueuses de sels minéraux, montre que l'eau est généralement le réactif qui, dans ces conditions, est fixé préférentiellement par le polymère. L'application de la méthode des restes à ces systèmes met en évidence, dans la phase solide, une quantité notable d'eau qui a cessé d'être solvante vis-à-vis de l'électrolyte. Les valeurs trouvées sont très variables. Les facteurs qui sont susceptibles de les modifier sont principalement la concentration et la nature de l'électrolyte, l'état physique et la masse moléculaire du polymère. Nous devons également mentionner l'irréversibilité du phénomène de dissolution de ce composé macromoléculaire, qui se traduit, dans nos expériences, par des écarts importants entre les valeurs déterminées en laissant gonfler le solide dans la solution saline, et celles que l'on obtient par précipitation d'une solution aqueuse du polyalcool par addition d'électrolyte. Une élévation notable de la température ne provoquant qu'une légère diminution de l'hydratation, nous avons toujours opéré à la température ambiante ($18 \pm 2^\circ \text{C}$).

Résultats expérimentaux.

Hydratation de l'alcool polyvinyle dans les solutions de thiosulfate de sodium. Influence de la concentration de l'électrolyte. — Afin d'effectuer une comparaison directe avec les résultats de G. Champetier⁽¹⁰⁾ relatifs à la cellulose, nous avons étudié le comportement de l'alcool

polyvinyle solide dans les solutions de thiosulfate de sodium. Le polymère utilisé était un produit commercial (Rhodoviol H. S. 10) préalablement purifié par lavage à l'eau froide, de taux d'acétylation inférieur à 1 p. 100. Sa viscosité intrinsèque dans l'eau était à 25° C de 102 cm³ g⁻¹.

La quantité d'eau liée décroît régulièrement lorsque la concentration du sel augmente. La courbe figurative présente deux paliers correspondant aux rapports :



Hydratation de l'alcool polyvinyle dans des solutions aqueuses de sels différents. Influence de la nature de l'électrolyte. — Une étude rapide de l'action des solutions salines sur l'alcool polyvinyle montre que certains sels, comme les thiocyanates, provoquent un gonflement important du polymère et accroissent notablement sa solubilité à froid. D'autres, au contraire, comme les sulfates, permettent de le reprécipiter à partir de sa solution aqueuse. Entre ces deux extrêmes, les thiosulfates, les acétates, les bromures ont une action moins caractérisée, ce qui nous a amené à les utiliser d'abord comme témoins ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾.

Cas d'un électrolyte ne provoquant pas d'augmentation sensible de la solubilité du polymère. — Nous avons complété les résultats obtenus avec le thiosulfate de sodium par une série d'essais analogues utilisant successivement comme tiers corps, l'acétate d'ammonium, le bromure de potassium, le bromure de sodium et le bromure d'ammonium.

Système : Alcool polyvinyle-eau-acétate d'ammonium (fig. 3).

L'hydratation diminue lorsque la concentration en électrolyte augmente. Les valeurs trouvées sont inférieures à celles qui ont été déterminées dans des solutions de thiosulfate de même concentration moléculaire. Elles se rassemblent autour des trois rapports caractéristiques des hydrates :



et :



Système : Alcool polyvinyle-eau-bromure de potassium (fig. 3).

L'hydratation est encore plus faible que dans le cas précédent. La courbe de solvation présente deux paliers correspondant aux rapports :



Système : Alcool polyvinyle-eau-bromure de sodium (fig. 3).

⁽¹⁴⁾ J. NÉEL, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 2188.

⁽¹⁵⁾ G. CHAMPETIER et J. NÉEL, *J. Chim. phys.*, 1950, **47**, 708.

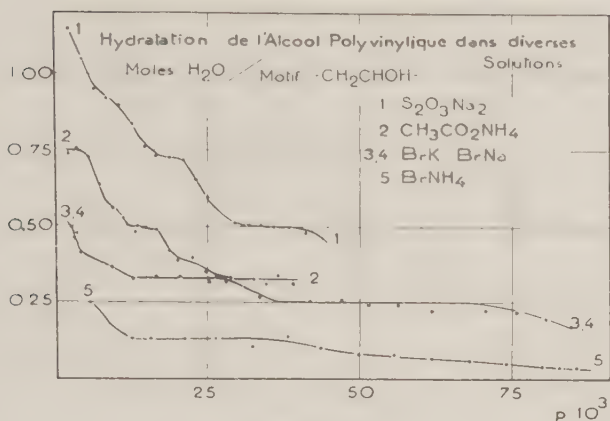


Fig. 3.

Les quantités d'eau liée sont très voisines de celles que l'on mesure en prenant comme témoin le bromure de potassium.

Système : Alcool polyvinyle-eau-bromure d'ammonium (fig. 3).

Les valeurs trouvées sont très faibles. Le tracé des droites de conjugaison ne fait apparaître aucune convergence nette.

Cas d'un électrolyte provoquant une solubilisation notable du polymère. — Nous avons étudié par la même méthode le comportement de l'alcool polyvinyle vis-à-vis des solutions de thiocyanates. L'expérience montre alors que le sel est fixé préférentiellement ⁽¹⁶⁾.

Système : Alcool polyvinyle-eau-thiocyanate de potassium (fig. 4).

Fixation du Thiocyanate de Potassium par l'Alcool Polyvinyle

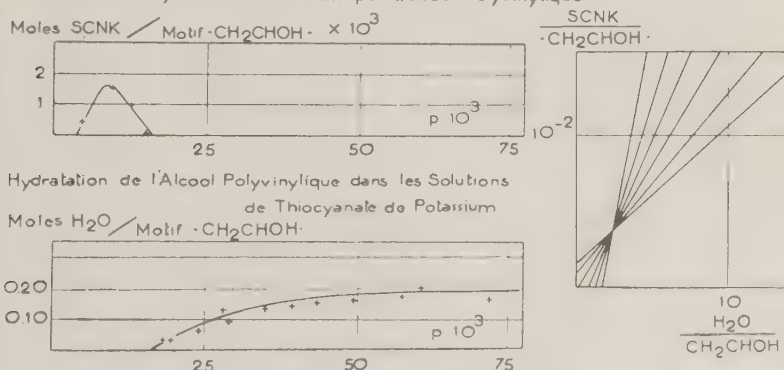


Fig. 4.

⁽¹⁶⁾ J. NÉEL, C. R. Acad. Sci., 1950, 230, 2293.

Dans les solutions diluées, il y a une légère fixation apparente d'électrolyte. Le phénomène s'inverse lorsque la concentration augmente. Les droites de conjugaison se resserrent autour d'un point situé à l'intérieur de la portion de plan limitée par les axes relatifs à l'eau et au sel.

Système : Alcool polyvinylique-eau-thiocyanate d'ammonium (fig. 5).

L'étude de la répartition du sel dans les deux phases met en évidence une fixation préférentielle de l'électrolyte par le polymère.

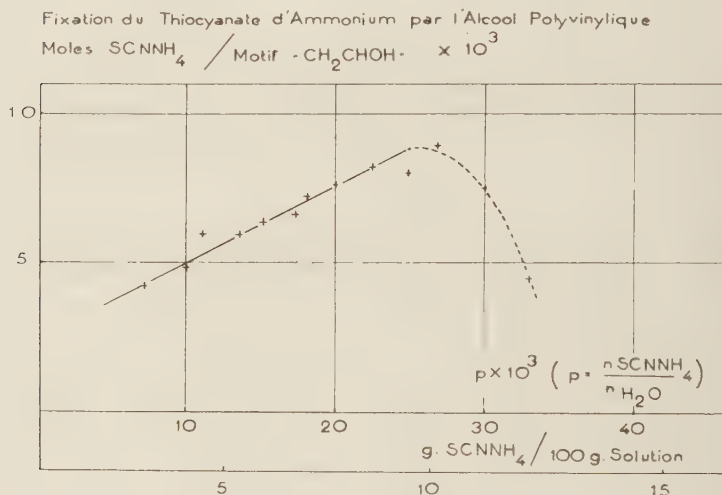


Fig. 5.

Influence de l'état physique du polymère sur son hydratation. — Les expériences précédemment décrites ayant été faites avec un produit commercial se présentant sous forme d'une poudre, nous avons préparé des échantillons de texture différente et de même masse moléculaire en procédant au filage du polymère déjà étudié sur un appareillage ordinairement utilisé pour la viscose, mis à notre disposition par le Comptoir des Textiles artificiels. L'opération a été réalisée en précipitant une solution aqueuse d'alcool polyvinylique, après passage à travers une filière multiple (60 trous de 7/100 de millimètre de diamètre), dans un bain concentré de sulfate d'ammonium titrant 360 g par litre et maintenu à 50° C. Le fil multiple, entraîné dans le milieu par un cylindre rotatif, était ensuite soumis à un étirage contrôlé entre deux rouleaux de même diamètre animés de vitesses angulaires différentes. Nous avons obtenu de cette façon une série d'échantillons filés correspondant à des étirages variables (tableau I).



TABLEAU I

Conditions de filage :			
Nature du polymère : Rhodoviol H. S. 10 purifié.			
Concentration du collodion : 15 p. 100.			
Viscosité du collodion : 50 poises (19° C.).			
Débit à la filière : 6,4 cm ³ /minute.			
Température du bain de filage : 50° C.			
Numéro de l'échantillon	Concentration du bain de filage en sulfate d'ammonium	Etirage entre rouleaux	Vitesse d'extraction du fil du bain de filage
1	355 g/litre	100 p. 100	15 mètres/minute
2	»	100 »	10 »
3	»	200 »	10 »
4	»	300 »	10 »
5	»	350 »	10 »
6	250 g/litre	500 »	8,7 »

Un septième échantillon a été préparé à partir d'un polymère d'une autre source (Alvyl).

Viscosité du collodion à 15 p. 100 : 9,2 poises à 19° C.

7	350 g/litre	200 p. 100	10 mètres/minute
---	-------------	------------	------------------

Ceux-ci étaient ensuite lavés sous une tension suffisante pour que leur longueur reste constante, dans des mélanges eau-acétone (50 p. 100 en volume), de façon à éliminer le sulfate d'ammonium entraîné sans provoquer de modifications notables de leur texture. Les images de diffraction de rayons X des différents filaments obtenus (planche I) montrent que l'opération de filage ne modifie pas les caractéristiques cristallographiques du composé. Ce sont des diagrammes types de substance fibreuse, intermédiaires entre le cliché de Debye-Scherrer, caractéristique d'un produit microcristallin sans orientation préférentielle et le cliché que l'on obtient en faisant tourner un monocristal autour d'un de ses axes. Les taches de diffraction se situent sur des cercles dont on peut prévoir le diamètre en traçant le réseau réciproque de la maille cristallographique du polymère déjà établie par des études antérieures⁽¹⁷⁾. Le rayonnement X utilisé, émis par une anticathode de

(17) ROSE C. L. MOONEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2828 ; C. W. BUNN, *Nature*, 1948, **161**, 929.

cuivre, étant simplement filtré, n'est pas assez monochromatique pour qu'il soit possible d'évaluer quantitativement la cristallinité de l'échantillon au sens de P. H. Hermans⁽¹⁸⁾, en comparant au microphotomètre les intensités des taches de diffraction et celle du fond continu. Néanmoins, il est possible de vérifier que la localisation de l'intensité diffusée en des points définis des cercles de Debye-Scherrer, qui peut être consi-

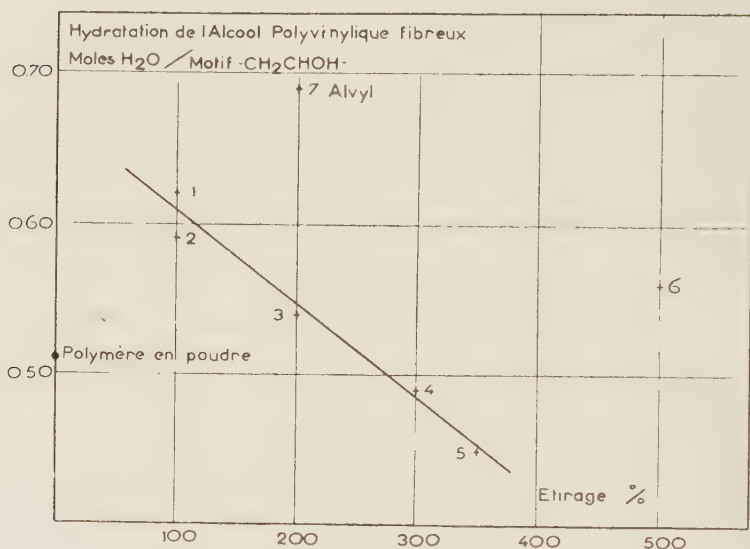
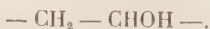


Fig. 6.

dérée comme caractéristique d'une forte orientation du milieu⁽¹⁹⁾, varie conformément à l'étirage subi au cours du filage. C'est pourquoi, toutes autres conditions étant identiques, nous garderons cette dernière variable pour caractériser l'échantillon.

L'hydratation des différents filaments a été mesurée en les opposant à des solutions de thiosulfate de sodium, dans des conditions de concentration où le polymère initial présentait une fixation d'eau préférentielle correspondant approximativement à 0.5 mole par groupe :



Les valeurs obtenues encadrent celle qui correspond au produit pulvéulent (fig. 6).

⁽¹⁸⁾ P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of cellulose fibres*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels, 1949, 262.

⁽¹⁹⁾ M. POLANYI, *Z. Phys.*, 1921; 7, 149.

Néanmoins, elles mettent en évidence une relation entre l'hydratation et l'état physique du polymère dans la mesure où celui-ci est contrôlable. L'hydratation diminue régulièrement avec l'étirage (fig. 6). Il est assez curieux de constater que la quantité d'eau fixée par le produit en poudre prend une valeur moyenne, ce qui indique que l'orientation n'est pas le seul facteur qui intervient dans le phénomène. En particulier, la mesure relative à l'échantillon n° 6 qui a été filé avec un très fort étirage dans un bain peu concentré, conduit à une valeur plus élevée que ne le laisserait prévoir l'extrapolation de la courbe définie par les autres résultats. Ceci prouve que la relation entre l'étirage et l'orientation n'est définie que si la plasticité du filament au moment de l'opération l'est également.

De plus, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la masse moléculaire en étudiant le comportement d'un échantillon d'Alvyl (Nobel française), dont le degré de polymérisation est nettement plus faible. L'hydratation est plus élevée que pour le Rhodoviol HS10 filé dans des conditions identiques.

Hydratation de l'Alcool Polyvinylique dans les Solutions de Sulfate de Sodium

Moles H_2O / Motif $\cdot CH_2CHOH \cdot$

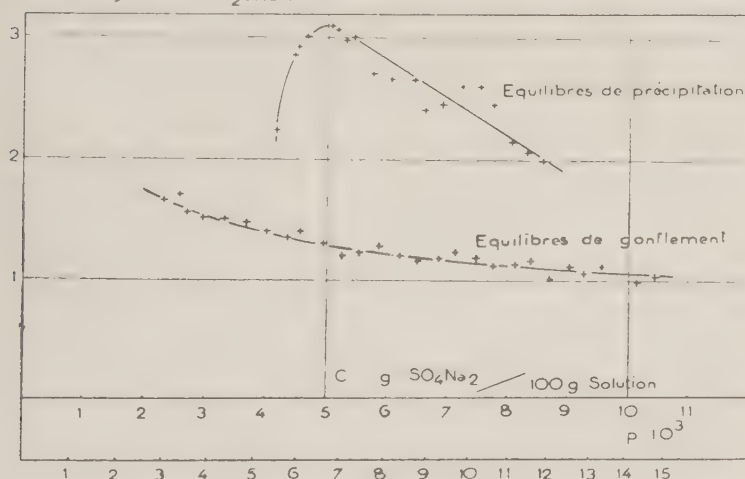


Fig. 7.

Comparaison entre les états d'équilibre atteints par gonflement et par précipitation. — Il découle de l'étude précédente que l'état physique du polymère a une influence non négligeable sur la valeur de l'hydratation déterminée par la méthode des restes. Or, celle-ci est applicable chaque fois qu'il est possible d'isoler deux phases dans un système ter-

naire, quel que soit le procédé utilisé pour provoquer leur séparation. Dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, l'équilibre était atteint en laissant gonfler le polymère au contact de la solution électrolytique. Certains sels, comme les sulfates, diminuant la solubilité de l'alcool polyvinyle dans l'eau, permettent de reprécipiter le composé organique à partir d'une solution aqueuse. Dans ces conditions, il est possible d'atteindre l'équilibre entre la phase solide et la solution, soit par précipitation, soit par gonflement. Nous avons comparé les résultats obtenus par les deux méthodes appliquées au système ternaire : alcool polyvinyle-eau-sulfate de sodium (fig. 7). Cette expérience montre que les deux procédés conduisent à des évaluations nettement différen-

TABLEAU II

Action générale du sel	Nature du sel	Gonflement	Variation du gonflement avec la concentration de l'électrolyte	Modification de structure ou d'état physique	Hydratation
Précipitant	SO_4Na_2	Gonflement croissant	↘ Diminue légèrement quand la concentration augmente.	Précipitation possible à partir d'une solution aqueuse du polymère.	↑ Hydratation croissante
	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$		↘	Gonflement comparable au gonflement dans l'eau pure.	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$		↘		
	BrK		>	Approximativement constant.	
	BrNa		>		
	BrNH ₄		↗	Fort gonflement.	
	SCNK		↗	Fort gonflement. Légère solubilisation.	
Solubilisant	SCNNH ₄	↓	↗ Augmentation nette.	Solubilisation.	Fixation de SCNNH ₄ .

tes de la quantité d'eau liée ; les valeurs atteintes par gonflement étant les plus faibles, tout en étant supérieures à celles qui avaient été déterminées en utilisant comme témoin le thiosulfate de sodium.

Comportement macroscopique de l'alcool polyvinylique au contact de solutions salines. — Nous avons réuni dans le tableau II toutes les indications concernant les modifications extérieures que le polymère subit au contact des différentes solutions salines expérimentées.

Interprétation des résultats.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux étant exposé, il reste à déterminer quelle est la nature de l'eau non solvante que nos mesures mettent en évidence. Son assimilation à de l'eau chimiquement liée pourrait sembler satisfaisante si l'hydratation ainsi évaluée restait constante dans un large domaine de variation des conditions extérieures (focalisation nette des droites de conjugaison, indépendante du témoin utilisé). Ce n'est pas le cas pour le polymère qui nous intéresse, qui présente une hydratation variant systématiquement avec de nombreux facteurs. D'autre part, tout schéma explicatif doit justifier le fait que le composé organique précipite précisément dans les milieux où sa solvation par l'eau est maximum.

Les valeurs trouvées sont suffisamment divergentes pour nous permettre de rejeter l'identification de l'eau non solvante à de l'eau chimiquement coordonnée aux fonctions réactives du polymère.

Nous pouvons également exclure toute interprétation fondée sur l'application de l'équation de Donnan à l'équilibre de gonflement de ce colloïde. La raison en est que cette structure ne contient ni groupes ionisables, ni fonctions susceptibles de le devenir par oxydation. En outre, nous avons vérifié que les résultats obtenus en dosant certains sels témoins par des réactions caractéristiques de leur anion et de leur cation, conduisaient à des valeurs qui ne différaient pas d'une quantité supérieure aux erreurs systématiques qu'il était possible d'envisager pour les méthodes analytiques utilisées.

Dans la recherche d'une interprétation des phénomènes, le point le plus important nous semble être d'expliquer la corrélation mise en évidence expérimentalement, d'une part, entre le pouvoir insolubilisant d'un électrolyte donné vis-à-vis du polyalcool et l'existence d'une quantité importante d'eau non solvante dans la phase solide, et, d'autre part, entre le pouvoir solubilisant d'un autre électrolyte et sa fixation apparente par le polymère.

Pouvoir précipitant		Pouvoir solvant	
SO_4Na_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, BrK et BrNa , BrNH_4 ,		SCNK , SCNNH_4	
Quantité croissante d'eau non solvante de l'électrolyte dans la phase solide		Fixation apparente de sel	

La classification que nous sommes amené à proposer a déjà été décrite. Elle est connue sous le nom de série de Hoffmeister ⁽²⁰⁾ et rend compte du pouvoir gonflant des solutions salines minérales vis-à-vis d'un grand nombre de substances naturelles (bois, polypeptides). La liste généralement adoptée est :

Fluorures, sulfates, thiosulfates, acétates,
chlorures, bromures, iodures, thiocyanates, perchlorates
→
Pouvoir gonflant croissant

Cet ordre de succession étant le même quelle que soit la nature chimique du polymère hydrophile ayant servi à le définir, ceci conduit à exclure toute idée de spécificité dans ces phénomènes. Nous pouvons en dire autant de l'eau non solvante dont la quantité varie corrélativement.

D'autre part, des essais extrêmement simples permettent de se rendre compte que le comportement que nous avons décrit dans le cas de l'alcool polyvinylique est plus général que ne le laisseraient supposer des analogies limitées à la cellulose et au seul domaine de la physico-chimie macromoléculaire. L'addition de sulfate à une solution d'alcool *n*-propylique dans l'eau provoque une démixtion qui cesse si on ajoute du thiocyanate d'ammonium. L'expérience peut être reproduite avec d'autres alcools et avec d'autres solvants organiques miscibles à l'eau, comme l'acétone ou les esters méthyliques légers. Le phénomène n'est donc ni spécifique de la fonction alcool, ni lié à la nature macromoléculaire du composé vinylique.

L'analogie de comportement des systèmes polymère-eau-sel minéral et des systèmes liquide organique-eau-sel minéral se poursuit sur un plan semi-quantitatif. Il est possible de s'en rendre compte dans la mesure où les résultats numériques publiés concernant ces systèmes, suffisent au tracé d'un certain nombre de droites de conjugaison. Trois types de diagrammes ont été reconnus ⁽²¹⁾.

PREMIER CAS. — Le liquide organique est miscible en toute proportion avec l'eau. L'électrolyte est précipitant (fig. 8).

Les sels précipitants sont généralement très peu solubles dans le solvant organique considéré. La courbe de démixtion coupe l'axe sel

⁽²⁰⁾ J. DUCLAUX et A. DURAND-GASELIN, *J. Chim. phys.*, 1938, **35**, 189 ; A. DURAND-GASELIN et J. DUCLAUX, *J. Chim. phys.*, 1940, **37**, 89 ; F. BOYER-KAWENOKI et J. DUCLAUX, *J. Chim. phys.*, 1947, **44**, 302 ; J. DUCLAUX, *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 401 ; M^{me} DOBRY, *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 49 ; J. DUCLAUX et C. COHN, *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 243.

⁽²¹⁾ A. SEIDELL et W. F. LINKE, *Solubilities of inorganic and organic Compounds*, D. Van Nostrand Co., New York, 1952, Supplement to the third edition, p. 823.

minéral-liquide organique en un point β qui est toujours très proche du sommet A relatif à celui-ci. De ce fait, l'intersection du prolongement des droites de conjugaison avec l'axe eau-composé organique BA est intérieure à ce segment, et l'application de la méthode des restes à ces systèmes conduirait invariablement à conclure à une hydratation du produit organique. Celle-ci peut prendre des valeurs d'autant plus élevées que le point critique K est situé plus près du sommet relatif à l'eau. Les mélanges acétone-eau-sulfate de zinc et isopropanol eau-sel minéral précipitant ⁽²¹⁾ sont des exemples types de ce comportement. Dans ce dernier cas, la distance qui sépare le sommet B relatif à l'eau, du point critique varie conformément à la série de Hoffmeister.

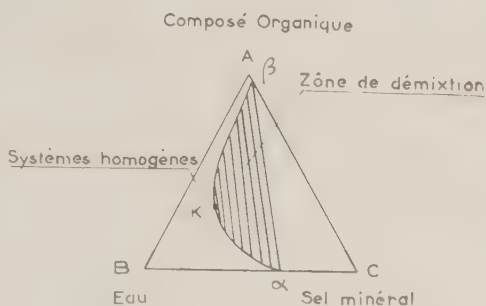


Fig. 8.

DEUXIÈME CAS. — Le liquide organique et l'eau sont partiellement miscibles. L'électrolyte est précipitant (fig. 9).

L'addition de sel provoque un élargissement de la zone de démixtion à partir des points γ et δ représentant les solutions limites qui prennent naissance, à la température considérée, dans les mélanges eau-composé organique. La solubilité du sel dans le solvant organique étant faible, les droites de conjugaison coupent l'axe AB à l'intérieur du segment Ay.

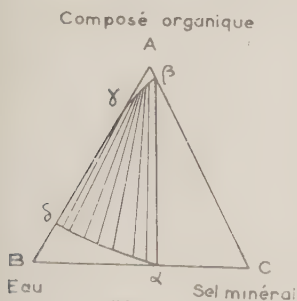


Fig. 9.

Le composé organique fixe apparemment une quantité d'eau qui diminue lorsque la concentration du sel augmente, et qui reste toujours inférieure à la solubilité limite de l'eau dans le composé en question. Le système ternaire isobutanol-eau-chlorure de sodium présente un diagramme de ce type ⁽²¹⁾.

Cette représentation est transposable sans modification aux polymères hydrophiles qui, au contact de l'eau, subissent un phénomène de gonflement limité. L'unique différence provient de la plus

grande asymétrie de la zone de démixtion par rapport à la médiatrice du segment AB. Dans ce cas, en effet, le point δ représente la faible solubilité du polymère dans l'eau et le point γ la composition du poly-

mère gonflé. Très exactement, γ et δ correspondent aux deux points conjugués sur la courbe de Flory-Huggins ⁽²²⁾ qui représente la variation d'enthalpie libre molaire partielle de l'eau en fonction de la variable de concentration dans le système binaire polymère-eau (fig. 10).

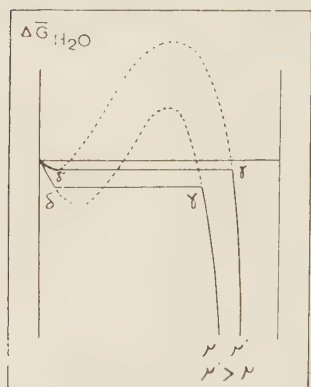


Fig. 10.

Le pouvoir solvant de l'eau vis-à-vis de l'alcool polyvinylique étant supérieur à son pouvoir solvant vis-à-vis de la cellulose, les points γ' et δ' relatifs à celle-ci encadrent les points γ et δ relatifs au premier. Le domaine de variation $\Delta\gamma$ des valeurs possibles de l'hydratation est plus large pour le dérivé vinylique. Plus généralement, nous concluons que l'hydratation d'un polymère déterminée par application de la méthode des restes est d'autant plus faible et d'autant mieux définie que l'eau est un mauvais solvant pour ce composé. Corrélativement, la quantité d'eau non solvante doit décroître avec toute transformation

qui abaisse la concentration en eau de la solution limite γ , c'est-à-dire qui diminue le gonflement du polymère dans l'eau pure. Cette conclusion justifie les variations des valeurs trouvées en fonction de l'état physique du solide.

TROISIÈME CAS. — Le liquide organique et l'eau ne sont pas miscibles en toute proportion. Le sel est solubilisant (fig. 11).

Les sels solubilisants sont généralement solubles dans les solvants organiques. L'addition de l'électrolyte se traduit par un élargissement de la zone de miscibilité. Les droites de conjugaison peuvent couper aussi bien le côté AB que le côté AC du triangle de représentation. Si le point critique K est suffisamment éloigné de γ sur la courbe binodale, les droites de correspondance coupent le segment AC et l'application de la méthode des restes amène à

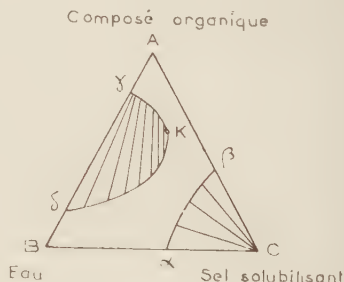


Fig. 11.

⁽²²⁾ P. J. FLORY, *J. chem. Phys.*, 1942, **10**, 51; P. J. FLORY et J. REHNER, *J. chem. Phys.*, 1943, **11**, 521; P. J. FLORY, *J. chem. Phys.*, 1945, **13**, 453; M. L. HUGGINS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1943, **44**, 431; M. L. HUGGINS, *J. Chim. phys.*, 1947, **44**, 9; R. L. SCOTT et M. MAGAT, *J. chem. Phys.*, 1945, **13**, 172.

conclure à une fixation croissante de sel par le composé organique. Dans le cas contraire, le diagramme peut présenter une apparence de focalisation à l'intérieur de l'angle BAC. Les deux possibilités correspondent précisément aux phénomènes expérimentaux mis en évidence dans l'étude des systèmes alcool polyvinylique-eau-thiocyanate d'ammonium, et alcool polyvinylique-eau-thiocyanate de potassium. Dans le domaine des composés à faible poids moléculaire, le système alcool isoamylique-eau-acide citrique est un exemple de ce comportement ⁽²¹⁾.

Le rapprochement entre les systèmes que nous venons de citer et ceux que nous avons étudiés personnellement, montre qu'il peut être intéressant de considérer le composé macromoléculaire comme étant plus proche de l'état liquide que de l'état solide. Une des raisons qui justifient cette analogie est la faible rigidité mécanique des phases solides qui interviennent, ce qui les rend extensibles au même titre qu'une phase liquide dans un équilibre de démixtion. Ce parallélisme s'estompe lorsque le polymère présente une forte cohésion interne. Il est **maximum** quand on considère l'état coacervé.

Cette conclusion confirme celle qui nous avait été suggérée par l'examen des résultats de la méthode directe qui peuvent être interprétés en assimilant le phénomène à une dissolution de l'eau dans le composé macromoléculaire.

Le problème qui nous occupe est donc lié à celui du relargage des solutions aqueuses de liquides organiques par addition d'électrolyte. Il est encore possible de le généraliser en remarquant que la solubilité des gaz chimiquement inertes (gaz rares) ⁽²²⁾ est plus faible dans les solutions aqueuses de sulfates, thiosulfates et chlorures que dans l'eau pure, l'efficacité comparée des différents sels conduisant à un ordre identique à la série de Hoffmeister. Il s'ensuit que les effets d'insolubilisation décrits et tous les phénomènes qui leur sont liés (évolution de la phase liquide organique dans un équilibre de démixtion et hydratation du polymère solide dans un équilibre de gonflement) ne peuvent être dus qu'à une cause très générale.

Théorie de P. J. W. Debye. — En 1927, P. J. W. Debye ⁽²⁴⁾ s'est précisément attaché à l'interprétation théorique de la diminution de solubilité des gaz et de l'éther dans l'eau additionnée de certains sels. L'explication qu'il en donne consiste à considérer l'eau et le constituant non ionisable dissous comme un mélange de deux diélectriques dans lequel les ions de l'électrolyte, assimilés à des sphères uniformément électrisées en surface ou en volume, et électrostatiquement réductibles à leur centre, créent un champ intense. Dans ces conditions, l'énergie

⁽²²⁾ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (Leipzig), Berlin Verlag Chemie GmbH, 1926, Edelgase, **1**, 213.

⁽²⁴⁾ P. J. W. DEBYE, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1927, **130**, 56.

libre est la somme de deux termes principaux : l'énergie libre de mélange et l'énergie libre électrostatique. Cette dernière correspond à une densité énergétique $\frac{\varepsilon h^2}{8\pi}$ en tout point où le module du champ électrique est h et où la constante diélectrique du milieu est ε . Si la solution est assez diluée pour qu'on puisse considérer l'action d'un ion unique dans une certaine portion de l'espace, le champ créé par cet ion à une distance r est $h = \frac{ze}{\varepsilon r^2}$, z étant la valence de l'ion et e la charge élémentaire. A cette même distance, l'expression de la densité d'énergie électrique est :

$$\frac{\varepsilon}{8\pi} \left(\frac{ze}{\varepsilon r^2} \right)^2 = \frac{1}{8\pi} \frac{z^2 e^2}{\varepsilon r^4}.$$

Cette relation montre que la densité d'énergie peut être très élevée à proximité des ions de faible rayon. L'évolution naturelle d'un système entraînant vers son niveau d'énergie minimum, celui-ci réagira de façon à rendre la constante diélectrique maximum dans les régions où le champ est le plus intense, c'est-à-dire au voisinage des ions. En d'autres termes, le constituant ayant la plus forte constante diélectrique se concentrera autour des charges. Il s'établira un équilibre avec le phénomène de diffusion. Dans une solution hydro-organique, la constante diélectrique de l'eau étant toujours la plus élevée, les ions vont s'entourer d'une couche riche en eau. Si nous fixons notre attention sur un référentiel lié à l'un d'eux et se déplaçant avec lui, la concentration en composé organique augmentera avec la distance à l'origine. Il revient au même de dire que la présence de l'électrolyte dans la solution a rendu une partie de l'eau « non solvante » vis-à-vis du composé organique, et que la solubilité de celui-ci a diminué d'autant. Un raisonnement symétrique, consistant à échanger les rôles des ions et du polymère, permet de concevoir, dans les régions surconcentrées en produit organique, l'existence d'une eau « non solvante » de l'électrolyte. Si la quantité de sel est suffisante pour entraîner une démixtion ou une précipitation, la phase organique sera enrichie en eau. Le composé précipité présentera une hydratation lorsqu'il sera étudié par la méthode des restes.

L'exposé mathématique de P. J. W. Debye développe plus rigoureusement cette idée directrice.

L'énergie contenue dans un volume V autour d'un ion monovalent est :

$$\Phi = \int_V \left[n_1(\varphi_1 + kT \text{ Log } c_1) + n_2(\varphi_2 + kT \text{ Log } c_2) + \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{\varepsilon} \right] dv. \quad (1)$$

n_1 = nombre de molécules du constituant diélectrique 1 par unité de volume,

n_2 = nombre de molécules du constituant diélectrique 2 par unité de volume,

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

φ_1 = énergie apportée par une molécule de constituant 1,

φ_2 = énergie apportée par une molécule de constituant 2,

avec les conditions :

$$\int_V n_1 dv = N_1 \quad \int_V n_2 dv = N_2$$

$$n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1.$$

N_1 et N_2 étant les nombres de molécules des deux types contenues dans le volume V ,

v_1 et v_2 étant les volumes moléculaires.

La répartition des deux réactifs en fonction de la distance au centre de l'ion pris comme origine est définie par la condition $d\Phi = 0$ et en introduisant les valeurs limites $(c_1)_0$ et $(c_2)_0$ des concentrations des deux réactifs dans les régions où le champ électrostatique est faible (loin de l'ion) :

$$v_2 \text{Log} \frac{c_1}{(c_1)_0} - v_1 \text{Log} \frac{c_2}{(c_2)_0} = \frac{e^2}{8\pi kT} \frac{1}{\varepsilon^2} \left[v_2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_1} - v_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_2} \right] \frac{1}{r^4} \quad (2)$$

avec :

$$c_1 + c_2 = (c_1)_0 + (c_2)_0 = 1.$$

Cette relation montre que le constituant qui a la plus forte constante diélectrique se rassemble autour des charges. Si le constituant 1 répond à cette condition :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_1} > 0 \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_2} < 0 \quad c_1 > (c_1)_0.$$

Le système (2) peut être explicité en faisant certaines approximations valables pour des valeurs faibles de c_2 et en supposant une variation linéaire de la constante diélectrique en fonction de la fraction molaire :

$$c_2 = (c_2)_0 \exp. (-l^4/r^4) \quad (3)$$

l étant une longueur caractéristique définie par :

$$l^4 = \frac{e^2 V_1}{8\pi RT} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}$$

R = constante des gaz,

V_1 = volume molaire du constituant 1,

ε_1 et ε_2 = constantes diélectriques des composés 1 et 2.

Ces résultats sont généralisables à un ion de valence z en prenant comme valeur de l :

$$l^4 = \frac{z^2 e^2 V_1}{8\pi RT} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}.$$

La concentration du réactif organique augmentant dans les régions

éloignées des centres ioniques, le seuil de précipitation peut y être atteint. La diminution consécutive de solubilité est :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - \frac{4}{3} \pi l^3 p \Theta. \quad (4)$$

s_0 = solubilité dans l'eau pure,

s = solubilité dans la solution saline contenant p ions par cm^3 ,[†]

Θ étant une fonction du rayon moyen a des ions considérés et de la longueur caractéristique l :

$$\Theta = \frac{3l}{a} \left[1 - \frac{1}{2!} \frac{1}{5} \left(\frac{l}{a} \right)^4 + \frac{1}{3!} \frac{1}{9} \left(\frac{l}{a} \right)^8 \dots \right].$$

TABLEAU III

l/a	0	0,50	1,00	1,50	2,00	∞
Θ	0	1,49	2,75	3,33	3,50	3,63

L'effet d'insolubilisation provoqué par un mélange d'électrolytes dont les ions ont des charges z_i et des rayons a_i peut être calculé si ces derniers sont suffisamment grands pour qu'on puisse réduire la fonction Θ à son premier terme :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - K \sum_i \frac{p_i z_i^2}{a_i} \quad K > 0. \quad (5)$$

Si les rayons ioniques sont du même ordre de grandeur :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - K' \Gamma,$$

Γ étant la force ionique.

Cette dernière relation devient, pour les solutions diluées :

$$\log s = \log s_0 - K'' \Gamma \quad K'' > 0. \quad (6)$$

APPLICATION DE LA THÉORIE DE P. J. W. DEBYE A L'INTERPRÉTATION DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE : ALCOOL POLYVINYLIQUE-EAU-SEL MINÉRAL. — La seule hypothèse faite par P. J. W. Debye concernant le gaz ou le composé organique étant l'assimilation de celui-ci à un diélectrique, il est concevable d'appliquer le même raisonnement à l'alcool polyvinylique. Une modification doit cependant être introduite pour tenir compte de la différence de taille entre les molécules d'eau et les macromolécules organiques. Il suffit de remplacer le terme classique de l'entropie de mélange $kT \log c$ par le terme de Flory-Huggins ⁽²²⁾ valable pour des

solutions de polymères et qui, en première approximation, peut être pris égal à $kT \log v$, v étant la fraction en volume; le développement du calcul conduit aux mêmes conclusions ⁽²⁴⁾.

Dans ces conditions, il est possible de se représenter le mécanisme de la précipitation de l'alcool polyvinylique par un électrolyte à l'aide d'une image simple. Si nous dispersons des ions dans une solution aqueuse du polyalcool dont la constante diélectrique est inférieure à celle de l'eau, celle-ci va être attirée préférentiellement par les charges, et le composé organique va se concentrer dans les régions éloignées des centres ioniques. Or, l'augmentation de concentration d'une solution binaire d'un composé macromoléculaire ne conduit pas à la précipitation de celui-ci sous une forme bien définie, comme c'est le cas pour un cristalloïde, mais à la séparation d'une masse gonflée qui peut rester en équilibre avec une solution diluée du polymère. La justification théorique d'un tel comportement a été donnée par P. J. Flory, M. L. Huggins, R. L. Scott et M. Magat ⁽²⁵⁾. La raison en est que la variation d'enthalpie libre molaire partielle du solvant dans un système binaire polymère-solvant est une fonction du troisième degré de la fraction en volume du polymère dissous. Lorsque les coefficients de cette fonction sont tels qu'elle présente un maximum et un minimum, il est possible de trouver, pour certaines valeurs du potentiel chimique du solvant, trois valeurs correspondantes de la concentration. La valeur médiane étant écartée par des considérations de variance, il reste à conclure que deux phases peuvent coexister, l'une riche en solvant, et l'autre riche en polymère, qui correspond au solide gonflé.

A partir d'une certaine concentration en électrolyte, le rapport polymère eau en un point du système devient suffisant pour que la seconde phase se sépare. Il apparaît un précipité gonflé, riche en eau puisqu'il prend naissance dans les régions de la solution qui sont éloignées des centres ioniques. L'application de la méthode des restes à cet équilibre conduit à évaluer une hydratation du polymère et met expérimentalement en évidence les inégalités de concentration prévues par l'analyse de P. J. W. Debye.

Dans la mesure où la solubilité du polymère dans la solution surnageante devient faible, le potentiel chimique de l'eau y est principalement défini par l'activité de l'électrolyte. La quantité d'eau « non solvante » déterminée par nos expériences correspond donc approximativement à l'intersection de la courbe de Flory-Huggins avec la droite horizontale dont la position traduit l'abaissement du potentiel chimique de l'eau, provoqué par la présence du sel.

Le raisonnement que nous venons de présenter permet de justifier les résultats expérimentaux exposés dans la première partie de ce travail, et qui concernent les sels non solubilisants.

⁽²⁴⁾ J. NÉEL, *J. Chim. phys.*, 1957, **54**, 768.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE SUR L'HYDRATATION DU POLYMÈRE. — L'abaissement de potentiel chimique de l'eau étant d'autant plus important que la concentration de l'électrolyte est élevée, la forme générale de la branche terminale de la courbe représentant la fonction de Flory-Huggins indique que l'hydratation est une fonction décroissante de la force ionique.

INFLUENCE DE LA NATURE DU POLYMÈRE. — En fonction du pouvoir solvant de l'eau vis-à-vis du polymère, évalué par le facteur $\frac{1}{2} - \mu$ de Huggins, les courbes représentatives s'enveloppent dans l'ordre indiqué par la figure 10. Il s'ensuit que l'hydratation peut varier dans un domaine d'autant plus large que l'eau est un meilleur solvant pour le composé macromoléculaire étudié.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE. — Le fait que l'hydratation, mesurée dans des conditions de concentration molaire définies, diffère avec la nature du sel utilisé comme témoin, s'explique en remarquant que l'influence d'un électrolyte dissous sur l'activité du solvant ne dépend pas que de sa concentration, mais également de son coefficient d'activité dans les conditions considérées. Les sels ayant les coefficients d'activité les plus faibles ⁽²⁵⁾ indiquent les hydratations les plus élevées.

INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DU POLYMÈRE : ORIGINE DES DIFFÉRENTS RÉSULTATS OBTENUS PAR GONFLEMENT ET PAR PRÉCIPITATION. — Le coefficient μ de Huggins, qui définit le comportement d'un système binaire polymère-solvant, est généralement évalué par l'étude physico-chimique des solutions du composé macromoléculaire dans le solvant en question (pente de la droite représentant les variations de la pression osmotique réduite π/c en fonction de la concentration). En principe, il est également possible de le mesurer en déterminant l'équilibre de gonflement du polymère dans ce même solvant. En plus de la difficulté expérimentale que présente cette dernière opération, il est remarquable que les résultats obtenus sont différents lorsqu'on laisse gonfler le polymère dans le solvant ou lorsqu'on le précipite par évaporation. Les valeurs de μ établies dans le premier cas sont plus élevées. Cet écart traduit l'irréversibilité du phénomène de dissolution du colloïde, les forces intermoléculaires s'exerçant au maximum entre les chaînes du polymère pris initialement dans son état solide le plus condensé.

Dans la mesure où, comme nous l'avons montré, l'hydratation de l'alcool polyvinylique déterminée par nos expériences, est liée au gon-

⁽²⁵⁾ R. H. STOKES, *Trans. Farad. Soc.*, 1948, **44**, 295 ; R. LOCHET, *Ann. Phys.*, 1953, **8**, 30 ; H. S. HARNED et C. C. CRAWFORD, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 1903 ; J. N. PEARCE et H. C. ECKSTROM, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2689.

flement de ce colloïde placé au contact de l'eau, il n'y a rien d'anormal à ce que les valeurs trouvées diffèrent suivant la méthode utilisée pour atteindre l'équilibre (gonflement ou précipitation), et avec l'état de cohésion interne du polymère (variation avec l'étirage). Il est également naturel de penser que la quantité d'eau non solvante déterminée par précipitation correspond à une valeur de μ que l'on peut espérer assez voisine de celle que l'on mesure par des études en solution. Nous avons essayé de nous rendre compte si cette prévision se vérifiait dans le cas des équilibres de précipitation dans les solutions de sulfate de sodium. La courbe d'hydratation (fig. 7) présente une partie ascendante relative aux systèmes où l'insolubilisation du composé organique n'est que partielle, qui est suivie d'une décroissance régulière dans les solutions plus concentrées en sel minéral. Les valeurs faibles trouvées dans les solutions diluées s'expliquent par le fait que le composé macromoléculaire qui reste en solution provoque une diminution supplémentaire du potentiel chimique de l'eau. Considérant la solution de concentration $p = 7 \cdot 10^{-3}$ pour laquelle la solubilité du polymère devient faible, et où l'hydratation mesurée est de 3 moles par groupe monomère (fraction pondérale du polymère = 0,449, fraction en volume, calculée en prenant comme densité 1,58 : 0,284), il est possible de calculer le coefficient γ correspondant, en identifiant les deux expressions du potentiel chimique de l'eau dans les deux phases qui s'équilibrent :

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \operatorname{Log} (1 - \gamma_{\pm} x), \quad (7)$$

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[-\frac{v_2}{n} + \left(\mu - \frac{1}{2} \right) v_2^2 - \frac{1}{3} v_2^3 \right]. \quad (8)$$

x étant la fraction molaire du sel dans la solution en équilibre est pratiquement égale à p .

$\gamma_{\pm}$ est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte dans les conditions de concentration considérées (0,295).

v_2 est la fraction en volume du polymère.

n est le degré de polymérisation. Celui-ci étant très élevé, le premier terme devient négligeable pour des valeurs suffisamment grandes de v_2 .

Le calcul conduit au résultat $\mu = 0,57$.

Une étude osmométrique sur le même produit a donné comme valeur $\mu = 0,49$. La différence entre les deux valeurs est due à la solubilité résiduelle de l'alcool polyvinylique dans le milieu considéré, et à l'irréversibilité du phénomène étudié qui se manifeste dès le début de la précipitation.

Nous concluons donc que la théorie électrostatique de P. J. W. Debye concernant l'influence capitale du champ électrique ionique sur les équilibres de solubilité dans un système ternaire constitué d'un électrolyte et de deux composés assimilables à des diélectriques, peut être considérée comme une base de départ intéressante dans l'analyse du

comportement d'un système polymère-sel minéral précipitant-eau. En particulier, elle justifie d'une façon satisfaisante le fait que le pouvoir précipitant d'un électrolyte vis-à-vis de l'alcool polyvinylique est maximum lorsque la quantité d'eau non solvante mise en évidence par la méthode des restes est également maximum. L'application de cette dernière méthode permet de matérialiser expérimentalement les variations locales de concentration des deux diélectriques, prévues par P. Debye en considérant d'une façon abstraite un système de référence lié à un ion.

Interprétation de la solubilité de l'alcool polyvinylique dans les solutions de thiocyanates. — Dans l'expression qui relie la solubilité à la force ionique prévue par P. Debye :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - K' \Gamma$$

la constante K' est toujours positive dans le cas d'une solution aqueuse d'un composé organique. L'addition de sel minéral doit toujours provoquer une diminution de solubilité du polymère, accompagnée d'une hydratation apparente du solide précipité.

Les résultats que nous avons obtenus dans le cas des thiocyanates démentent cette conclusion. Les effets y sont inversés. Il y a solubilisation et fixation apparente de sel. Ceci nous amène à penser que l'hypothèse fondamentale de P. J. W. Debye n'est plus vérifiée dans le cas de ces électrolytes. Les forces d'interaction entre les ions et les molécules neutres constituant le système ne sont plus de nature purement électrostatique.

Nous pouvons préciser cette idée en considérant la signification chimique de la constante diélectrique dans un milieu isotrope. Imaginons le champ $\vec{h}$ créé en un point P par un ion placé dans un diélectrique. Si, en ce point, la valeur $\vec{b}$ de l'induction électrique est dans un rapport ϵ avec celle du champ inducteur $\vec{h}$, c'est qu'à ce dernier se superpose, dans le cas d'un milieu dont les molécules ont un moment dipolaire, un double effet parasite. Le premier est dû à l'orientation des dipôles permanents des molécules dans le champ créé par l'ion ; le second est lié à l'apparition d'un moment dipolaire supplémentaire induit dans chaque molécule et provoqué simultanément par sa déformation géométrique (moment dipolaire induit atomique) et sa conductivité interne (moment dipolaire induit électronique). Ces deux effets sont à l'origine de forces d'attraction entre l'ion et les molécules neutres, qui dérivent de fonctions potentielles permettant d'évaluer de façon univoque l'énergie qu'il faut fournir au système pour placer les différentes particules constituant dans une situation relative déter-

minée. Ces forces sont précisément celles qui sont définies chimiquement sous le nom de forces d'orientation de Keeson, et de forces d'induction de Debye.

Du point de vue chimique, le raisonnement de P. J. W. Debye, qui ne fait intervenir que les constantes diélectriques, suppose implicitement que les interactions qui s'exercent entre les ions d'une part, et les molécules d'eau et de polymère d'autre part, sont uniquement des forces d'orientation et d'induction. Celles-ci sont vraisemblablement les plus importantes dans le cas d'un électrolyte précipitant qui présente le comportement prévu, mais l'analyse de l'action d'un sel solubilisant doit faire intervenir une énergie d'une autre nature.

L'hypothèse de l'existence d'une liaison de coordinence entre un électrolyte dont les ions sont saturés électriquement et l'alcool polyvinylique nous paraît très peu fondée. Cette idée nous conduirait à prévoir une spécificité d'action vis-à-vis de composés organiques possédant des fonctions chimiques déterminées, ce qui est en contradiction avec nos conclusions antérieures. D'autre part, les édifices coordonnés présentent une certaine stabilité en solution et devraient être à l'origine de modifications extrêmement nettes du spectre d'absorption des particules participantes. Nous n'avons fait aucune constatation de ce genre. Il nous semble plus justifié d'expliquer la solubilisation du polymère en tenant compte des forces résiduelles qui ont été négligées par P. J. W. Debye, c'est-à-dire des forces de dispersion de London.

Théorie de Bockris, Bowler-Reed et Kitchener. — Une tentative d'interprétation de ce genre a été faite par Bockris, Bowler-Reed et Kitchener pour justifier l'accroissement de solubilité de l'acide benzoïque dans les solutions aqueuses d'iodure de tétra-alcoyl ammonium. Ces auteurs ⁽²⁶⁾ déterminent la variation d'énergie libre qui accompagne le remplacement d'une molécule d'eau par le volume correspondant de constituant organique en un point situé à une distance r d'un ion. Ils envisagent, dans cette transformation, les travaux des forces qui s'exercent entre l'ion et les molécules neutres, et qui appartiennent aussi bien au groupe des forces d'orientation et de polarisation, qu'à celui des forces de dispersion ; chacun d'eux étant calculable, puisque ces trois types d'interaction dérivent de fonctions potentielles connues. La somme des deux premiers potentiels peut être évaluée à l'aide d'une fonction unique valable pour les constituants polaires et non polaires, à condition de tenir compte dans le premier cas de la valeur moyenne de la projection du moment dipolaire permanent sur la direction du champ inducteur. Ceci se traduit par le remplacement de la polarisabilité α par la

(26) BOCKRIS, BOWLER-REED et KITCHENER, *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 184.

polarisabilité totale p qui est liée à la constante diélectrique statique ϵ du constituant dipolaire intéressé ⁽²⁷⁾ :

$$p = \frac{(\epsilon - 1)M}{(\epsilon + 2)\rho N} \frac{3}{4\pi}. \quad (9)$$

M = masse moléculaire.

ρ = densité.

N = nombre d'Avogadro.

A partir de la variation énergétique calculée, l'équation de Maxwell-Boltzmann permet d'évaluer la concentration des deux constituants diélectriques en fonction de la distance à l'ion :

$$\frac{c_2}{(c_2)_0} = 1 + \frac{\left(p_2 - p_1 \frac{v_2}{v_1}\right) \epsilon^2 e^2}{2 \epsilon^2 kT} \cdot \frac{1}{r^4} + \frac{\lambda_{02} - \lambda_{01} \frac{v_2}{v_1}}{kT} \frac{1}{r^6}. \quad (10)$$

c_2 = concentration du constituant organique à la distance r de l'ion.

$(c_2)_0$ = concentration du constituant organique loin de l'ion.

v_1, v_2 = volumes moléculaires des deux constituants diélectriques.

$\lambda_{01}, \lambda_{02}$ = coefficients des fonctions potentielles de London, l'indice zéro se rapportant à l'électrolyte :

$$(U_L)_{01} = - \frac{\lambda_{01}}{r^6}.$$

L'équation (10) fait apparaître séparément dans ses deux derniers termes le rôle de l'effet Keeson-Debye et celui de l'effet London dans la répartition des constituants non chargés par rapport aux centres ioniques. Dans le cas où le second est négligeable, les conclusions sont manifestement les mêmes que celles de la théorie de P. J. W. Debye, puisque les polarisabilités totales varient dans le même sens que les constantes diélectriques statiques.

La variation consécutive de solubilité du composé organique est :

$$\frac{s_1 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = \frac{2\pi e^2 N}{1000 \epsilon^2 kT} \left(p_2 - p_1 \frac{v_2}{v_1} \right) \left(\frac{m \epsilon^2}{a} + \frac{m' \epsilon'^2}{a'} \right) + \frac{4\pi N}{3000 kT} \left(\lambda_{02} - \lambda_{01} \frac{v_2}{v_1} \right) \frac{m}{a^3} + \frac{4\pi N}{3000 kT} \left(\lambda'_{02} - \lambda'_{01} \frac{v_2}{v_1} \right) \frac{m'}{a'^3} \quad (11)$$

m, m' = concentrations en ions-grammes par litre des deux types d'ions de l'électrolyte considéré, de valence ϵ et ϵ' , et de rayons a et a' .

$\lambda_{02}, \lambda_{01}, \lambda'_{02}, \lambda'_{01}$ = coefficients des fonctions potentielles de London entre les ions et les molécules d'eau et de composé organique.

Le premier terme traduit l'effet Keeson-Debye, le second l'effet London dû aux anions, et le troisième l'effet London dû aux cations.

⁽²⁷⁾ W. A. WATERS, *Physical aspects of organic Chemistry*, Fourth Edition, Routledge and Kegan Paul Limited, London, p. 78.

Les relations (10) (11) montrent que les prévisions de la théorie électrostatique de P. J. W. Debye peuvent être considérablement modifiées si les forces de dispersion deviennent grandes. Ceci dépend des valeurs relatives des coefficients γ_{02} et γ_{01} d'une part, γ'_{02} et γ'_{01} d'autre part. L'analyse quantitative du phénomène exige la connaissance de ces valeurs. Les résultats théoriques de London et de Lennard-Jones ne concernent généralement que des systèmes simples formés d'un seul type de particules. Ils ont été étendus à des ensembles plus complexes⁽²⁸⁾ et l'expression généralement proposée pour le coefficient λ_{ij} qui rend compte des interactions de dispersion entre des particules différentes désignées par les indices i et j est :

$$\lambda_{ij} = \frac{3}{2} h \frac{\gamma_i \alpha_i \gamma_j \alpha_j}{\varepsilon_0^2 [\nu_i + \nu_j]}. \quad (12)$$

α_i, α_j = polarisabilités des particules.

ν_i, ν_j = fréquences caractéristiques des particules liées à leur énergie d'ionisation par la relation de Planck :

$$E_j = h\nu_j.$$

Les deux derniers termes de la relation (11) peuvent être rassemblés en faisant intervenir les fréquences caractéristiques moyennes des ions et des molécules :

$$\left. \begin{aligned} \frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = & \frac{2\pi e^2 N}{1000 \varepsilon^2 kT} \left(\rho_2 - \rho_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \left(\frac{m z^2}{a} + \frac{m' z'^2}{a'} \right) \\ & - \frac{2\pi N}{1000 \varepsilon_0^2 kT} \frac{\hbar \nu_0 \nu}{\nu_0 + \nu} \left[\alpha_2 - \alpha_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right] \left[\frac{m \alpha_0}{a^3} + \frac{m' \alpha'_0}{a'^3} \right] \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Les grandeurs surlignées étant des grandeurs moyennes relatives aux ions (indice zéro) et aux molécules.

RÔLE ANTAGONISTE DES FORCES DE KEESON-DEBYE ET DES FORCES DE LONDON DANS LA VARIATION DE SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES DANS LES SOLUTIONS SALINES AQUEUSES : APPLICATION A L'ALCOOL POLYVINYLIQUE. — Pour un électrolyte déterminé dont nous supposons les ions de même valence, la relation (13) devient :

$$\frac{1}{m} \frac{s_2 - (s_2)_0}{s_2} = K \left[\rho_2 - \rho_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right] + K' \left[\alpha_2 - \alpha_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right], \quad (14)$$

K et K' étant deux constantes positives.

Les grandeurs ρ_1 et ρ_2 variant dans le même sens que les constantes diélectriques statiques ε_1 et ε_2 , à volume égal la polarisabilité totale d'un

⁽²⁸⁾ J. A. A. KETELAAR, *Chemical Constitution*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, Houston, New York, London, 1953, p. 330.

composé organique est toujours inférieure à celle de l'eau. Le premier terme est négatif. Les forces de Keeson-Debye sont à l'origine d'une insolubilisation de l'alcool polyvinylique.

Les polarisabilités α_1 et α_2 sont liées aux constantes diélectriques en haute fréquence (l'inertie des molécules et des groupes polaires s'opposant à leur orientation), et par suite aux indices de réfraction limites $(^{27})$:

$$\alpha = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} \frac{3}{4\pi N} = \frac{3}{4\pi N} R_\infty, \quad (15)$$

R_∞ étant la réfraction moléculaire limite.

Cette caractéristique est une fonction additive des propriétés atomiques. La comparaison des réfractions atomiques des différents éléments montre, qu'à volume égal, un composé carboné a une polarisabilité supérieure à celle de l'eau $(^{29})$:

$$\begin{aligned} (R_\infty)_C &= 2,5; \\ (R_\infty)_O &= 1,5; \\ (R_\infty)_H &= 1,0. \end{aligned}$$

Il s'ensuit que le second terme de la relation (14) est toujours positif. Les forces de dispersion augmentent la solubilité de l'alcool polyvinylique.

L'effet total est lié à l'ordre de grandeur comparé des deux phénomènes antagonistes. Il en sera de même de la possibilité de mettre en évidence une fixation d'eau ou d'électrolyte par le polymère, la relation (10) pouvant prendre la forme :

$$\frac{c_2}{(c_2)_0} = 1 + K'' \left(p_2 - p_1 \frac{v_2}{v_1} \right) + K''' \left(\sigma_2 - \alpha_1 \frac{v_2}{v_1} \right), \quad (16)$$

K'' et K''' étant deux constantes positives.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE. — L'expression (13) permet de justifier l'action précipitante ou gonflante de certains sels minéraux. Les ions simples qui dérivent d'un élément par extraction ou introduction d'un électron peuvent être assimilés grossièrement à des sphères conductrices. La polarisabilité est alors égale au cube du rayon :

$$\frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = -A \left[\frac{m\varepsilon^2}{a} + \frac{m'\varepsilon'^2}{a'} \right] + \frac{Bv_0}{v + v_0} (m + m'), \quad (17)$$

A et B étant deux constantes positives.

Pour un polymère déterminé, le pouvoir solubilisant d'un électro-

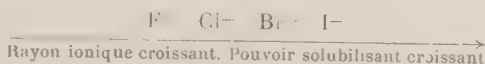
$(^{29})$ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalische-chemische Tabellen Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage*, Verlag von Julius Springer, Berlin, Zweiter Band, 1923, p. 985.

lyte est lié à l'énergie d'ionisation moyenne v_0 , au rayon et à la valence des ions constitutifs.

Des valeurs numériques assez complètes concernant ces grandeurs ont été publiées pour la série des halogénures alcalins ⁽³⁰⁾. Elles permettent de justifier, pour ces sels, l'existence d'une série lyotrope bien caractérisée par rapport aux anions. Ceci est rendu possible parce que les énergies d'ionisations des particules F^- , Cl^- , Br^- et I^- sont très voisines. La variation de solubilité du composé organique est alors principalement conditionnée par le rayon anionique a :

$$\frac{1}{m} \frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = -A \left[\frac{1}{a} - \alpha \right] + \frac{1}{2},$$

α et β étant deux constantes positives :



Au contraire, les énergies d'ionisation des cations variant dans des limites plus larges et en sens inverse des rayons ioniques, les valeurs absolues des deux termes de l'équation de solubilité (17) augmentent simultanément et il n'est plus possible de prévoir un ordre bien caractérisé indépendant du composé organique étudié. Effectivement les séries expérimentales publiées diffèrent légèrement ⁽³¹⁾.

Nous pouvons également conclure des considérations précédemment exposées que les ions dont la valence est élevée (SO_4^{2-} , $S_2O_4^{2-}$, IO_3^-) ont généralement un rôle précipitant. Au contraire, les édifices coordonnés à faible charge et à fort encombrement (Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} ... en milieu chlorhydrique, Hg^{2+} en solution thiocyanique ou iodhydrique) sont des solubilisants.

Dans le cas des ions polyatomiques, il est plus difficile de relier la polarisabilité des particules à leur dimension. La structure électronique interne intervient. Néanmoins, certaines prévisions sont possibles concernant les électrolytes de type AB. Dans une structure ionique contenant un nombre égal de cations et d'anions, la liaison électrostatique n'est pas localisée entre deux particules déterminées et les molécules AB ne sont pas individualisables. Il s'ensuit que le composé en question doit présenter des caractéristiques ioniques typiques, c'est-à-dire des constantes physiques élevées et une faible solubilité dans les solvants moins polaires que l'eau. Si cet électrolyte présente expérimentalement des propriétés opposées (solubilité dans les solvants organiques, point de fusion peu élevé, c'est que la liaison AB n'est pas pure-

⁽³⁰⁾ J. E. MAYER et L. HELMHOLTZ, *Z. Phys.*, 1932, **75**, 19.

⁽³¹⁾ G. M. GOELLER et A. OSOL, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2132 ; P. S. ALBRIGHT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937 **59**, 2098.

ment ionique. Ce phénomène peut s'expliquer par une polarisation réciproque des ions et par l'existence de forces de dispersion intenses entre ces particules. Celles-ci présentent donc probablement une forte polarisabilité et une fréquence de London élevée. Nous justifions de cette façon la corrélation qui était apparue lors de l'examen systématique des diagrammes ternaires entre l'effet solubilisant et gonflant d'un sel et sa solubilité dans les solvants organiques. Cette propriété est également en liaison avec une température de fusion relativement basse de l'électrolyte considéré.

Le proton H^+ échappe à toute classification. La raison en incombe à ses dimensions très faibles (de l'ordre de 10^{-12} cm), comparées à celles des autres ions (10^{-8} cm). Cette particule peut pénétrer à l'intérieur des trajectoires électroniques des autres molécules, et possède de ce fait un pouvoir polarisant considérable. Son comportement est toujours très particulier. Vis-à-vis des composés macromoléculaires solides, les acides présentent un pouvoir gonflant supérieur à celui de leurs sels.

En conclusion, les interprétations conjuguées de P. J. W. Debye et de Bockris, Bowler-Reed et Kitchener, concernant la solubilité des gaz et des composés organiques dans les solutions aqueuses d'électrolytes, appliquées aux systèmes polymère-eau-sels minéraux permettent de grouper les faits expérimentaux en un ensemble qualitativement cohérent qui précise dans la mesure du possible la nature des forces qui interviennent entre les différents constituants de ces systèmes.

Le pouvoir précipitant ou solubilisant d'un électrolyte vis-à-vis d'un polymère apparaît conditionné par plusieurs facteurs dont les principaux sont les rayons ioniques, les moments dipolaires, les polarisabilités et les énergies d'ionisation des particules en présence. Les possibilités explicatives de cet ensemble sont aujourd'hui limitées par le fait que la loi d'interaction de London entre des particules très dissemblables n'est pas rigoureusement connue. Néanmoins, il permet de justifier la corrélation expérimentale que nous avons mise en évidence entre la diminution de solubilité d'un polymère et l'existence d'une quantité importante d'eau liée, et entre l'augmentation de solubilité et la fixation d'électrolyte. Réciproquement, l'étude des équilibres de gonflement et la détermination quantitative de l'eau « non solvante » par application de la méthode des restes, confirment l'existence d'une distribution irrégulière dans un mélange ternaire dont un constituant est ionique.

La question de l'assimilation de l'eau non solvante à de l'eau chimiquement liée revient donc à décider s'il faut considérer comme liaisons chimiques les forces d'orientation, de polarisation et de dispersion qui constituent l'ensemble des forces de Van der Waals.

La présence de paliers sur les courbes d'hydratation des polymères a souvent été considérée comme une preuve de l'existence d'hydrates

parfaitement définis. En réalité, il n'est pas nécessaire d'imaginer une liaison dirigée entre l'eau et les fonctions réactives du composé macromoléculaire pour justifier ce phénomène. En effet, même si la loi d'interaction est continue, il n'en demeure pas moins vrai que l'énergie potentielle mutuelle entre une fonction dipolaire du composé organique et une molécule d'eau n'est constante que pour des molécules pareillement situées par rapport à cette fonction. L'introduction d'un électrolyte dont les ions tendent à s'entourer d'eau provoque une diminution de l'hydratation du polymère. Celle-ci peut varier de façon discontinue lorsque sa valeur devient faible. Symétriquement, dans une solution saline très concentrée, la régularité de celle-ci peut également intervenir ⁽³²⁾.

CHAPITRE III

Comportement de la sérum-albumine dans les solutions électrolytiques.

Dans cette seconde partie de notre étude, nous avons cherché à étendre les résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'alcool polyvinylique, à un composé macromoléculaire plus complexe présentant également une hydratation importante ⁽³³⁾. Nous avons entrepris l'examen du comportement de la sérum-albumine dans les solutions salines. Le produit de départ a été isolé à partir du sérum de cheval, par les méthodes classiques de précipitation fractionnée dans des milieux de force ionique et de *pH* contrôlés obtenus par addition de sulfate d'ammonium, d'acide sulfurique et d'ammoniaque ⁽³⁴⁾. La nature et l'homogénéité de la fraction albuminique ont été confirmées par électrophorèse sur papier ⁽³⁵⁾.

Application de la méthode des restes à l'étude du système : sérum-albumine-eau-sel minéral. — Il est apparu des différences nettes entre le comportement du polypeptide et celui du polymère vinylique. Elles sont principalement dues à la grande réactivité chimique de l'albumine

⁽³²⁾ J. P. MATHIEU et MACKENZIE LOUNSBURY, *Disc. Farad. Soc.*, 1951, n° 9, 196 ; J. A. PRINS, *J. chem. Phys.*, 1935, **3**, 72 ; M. EIGEN et E. WICKE, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 702.

⁽³³⁾ H. B. BULL, *J. amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1499 ; L. PAULING, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 555 ; J. B. WATSON, E. DAVIDSON et M. F. PERUTZ, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **191**, 83.

⁽³⁴⁾ S. P. L. SØRENSEN et M. HOYRUP, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1915, 12.

⁽³⁵⁾ E. KOÏW, G. WALLENUS et A. GRÖNWALL, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1951, **33**, 1940.

et à son caractère polyélectrolytique. Sa solubilité dans l'eau pure et la difficulté de l'obtenir anhydre sans dénaturation obligent à atteindre les équilibres par précipitation.

Dans les solutions salines aqueuses, la réactivité chimique de la protéine apparaît surtout en liaison avec son pouvoir complexant vis-à-vis des ions qui forment habituellement des édifices coordonnés (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ...). Le phénomène se manifeste par une diminution de l'activité de l'ion, une modification de sa mobilité et de son spectre d'absorption, et peut être mis en évidence en solution par des mesures de variation de potentiel d'électrode, de coefficient de partage, de vitesse de diffusion ou d'absorption optique. Il est possible de rendre compte des résultats obtenus en imaginant un équilibre de formation de complexe entre certains sites réactifs du polypeptide et les ions considérés. La théorie des équilibres multiples ⁽³⁶⁾ qui généralise la loi d'action de masse à des réactions où interviennent des molécules polyfonctionnelles en reliant entre elles les constantes d'équilibre successives, permet, par extrapolation, d'évaluer le nombre de fonctions réactives ⁽³⁷⁾. Les valeurs trouvées semblent prouver que le pouvoir complexant de la molécule albuminique vis-à-vis de ces ions est principalement dû aux possibilités de chélation introduites par les groupes imidazole portés par les résidus histidine.

Pour éviter ces phénomènes annexes, nous avons été amené à prendre comme tiers corps un sel alcalin. Nous avons choisi le sulfate d'ammonium pour sa grande solubilité et son pouvoir précipitant élevé qui assurent un domaine d'investigation expérimental suffisamment large.

L'idée de l'étude systématique de la répartition d'un sel précipitant entre les deux phases qui se séparent au cours du relargage d'une protéine n'est pas nouvelle. Signalons, en effet, que des expériences de ce genre ont été faites par H. Chick et C. J. Martin ⁽³⁸⁾, S. P. L. Soerensen et M. Hoyrup ⁽³⁹⁾ sur le système ovalbumine-eau-sulfate d'ammonium, et par A. Bonot ⁽⁴⁰⁾, D. G. Dervichian et J. Mossé ⁽⁴¹⁾ sur le

⁽³⁶⁾ I. M. KLOTZ, *Protein Interactions. The proteins*, Academic Press Inc., New York, Vol. I, Part. B, Edited by H. Neurath and K. Bailey, p. 748; I. M. KLOTZ, F. M. WALKER et R. B. PIVAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1486; I. M. KLOTZ et H. G. CURME, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 939.

⁽³⁷⁾ F. R. N. GURD et D. S. GOODMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 670; C. TANFORD, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 211.

⁽³⁸⁾ H. CHICK et C. J. MARTIN, *Biochem. J.*, 1913, **7**, 380.

⁽³⁹⁾ S. P. L. SÖRENSEN et M. HÖYRUP, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1917, **42**, 191; S. P. L. SÖRENSEN et S. PALITZSCH, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1923, **45**, n° 2.

⁽⁴⁰⁾ A. BONOT, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1947, **29**, 1043.

⁽⁴¹⁾ D. G. DERVICHIAN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1942, **24**, 337; D. G. DERVICHIAN et J. MOSSÉ, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1953, **35**, 1287; J. MOSSÉ, *Thèse*, 1957, Annales de l'Institut National de la Recherche Agronomique, 7, rue Képler, Paris (16^e).

système sérum-albumine-eau-sulfate d'ammonium. Ces deux derniers auteurs ont très justement précisé le fait que seule une étude de ce type permettait de décrire complètement le comportement d'un système ternaire protéine-eau-électrolyte, et que les seules mesures de solubilité ne conduisaient qu'à des interprétations très fragmentaires du phénomène.

Ces différents expérimentateurs concluent tous que la précipitation de l'albumine, dans les solutions concentrées de sulfate d'ammonium, permet la séparation d'un précipité où le rapport électrolyte eau est inférieur à la valeur du même rapport dans la solution surnageante. Ils en déduisent que la macromolécule protéinique s'hydrate dans les conditions de l'expérience et que l'insolubilisation est due à un effet d'hydratation compétitif entre la molécule polypeptidique et les ions minéraux. La quantité d'eau fixée est évaluée approximativement à 20 p. 100 de la masse totale du précipité.

Il semblerait donc que le phénomène ainsi décrit soit comparable à celui que nous avons mis nous-même en évidence dans la précipitation de l'alcool polyvinylique par le sulfate de sodium.

Il nous a paru important, avant de confirmer un tel mécanisme, de nous assurer que la nature polyélectrolytique du composé étudié n'intervenait pas. Nous avons en effet remarqué que les auteurs précités avaient opéré en supposant implicitement que le système albumine-eau-sulfate d'ammonium était ternaire par rapport à ces trois constituants, et que l'électrolyte n'agissait que sous la forme moléculaire $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Une telle hypothèse est en désaccord avec certains faits expérimentaux. Il est bien connu que les anions sont énergiquement retenus à l'intérieur des précipités protéiniques portés à un pH inférieur à celui du point isoélectrique, et qu'un phénomène symétrique se produit pour les cations dans les milieux de pH supérieur à cette valeur ⁽⁴²⁾. Il s'ensuit que la précipitation de l'albumine par une solution concentrée de sulfate d'ammonium ayant lieu dans des conditions acides par rapport au point isoélectrique de ce polypeptide (le pH au moment de la précipitation est 4,3, le point isoélectrique est à pH 4,8), il est possible que la répartition des ions de l'électrolyte précipitant dans les deux phases ne soit pas la même et que l'anion soit retenu préférentiellement dans le précipité albuminique.

Les premières expériences que nous avons réalisées ont montré qu'il en était effectivement ainsi et que, si le dosage de l'ion ammonium dans les deux phases confirmait une plus faible valeur du rapport électrolyte/eau dans le précipité protéinique, le dosage de l'ion sulfate conduisait à une conclusion inverse.

Il apparaît donc que la phase solide qui se sépare par relargage est

⁽⁴²⁾ R. AUDUBERT, Propriétés électrochimiques des protéines, *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 189, Hermann et C^{ie}, Éditeurs, Paris, p. 14.

enrichie simultanément en eau et en ion SO_4^{2-} , ce qui suggère son assimilation à un précipité gonflé de sulfate d'albumine hydraté.

Dans ces conditions, le phénomène étudié ne peut être identifié à un équilibre de répartition d'albumine, d'eau et de sulfate d'ammonium entre deux phases, mais doit être considéré par rapport aux particules A^{n+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2O , A^{n+} représentant le macrocation protéinique qui intervient lorsque les expériences ont lieu dans un milieu acide par rapport au point isoélectrique.

Dans la mesure où le nombre n de charges positives apportées par la macromolécule protéinique reste constant, le nombre de constituants indépendants du système est inchangé puisqu'il existe entre les concentrations ioniques une relation supplémentaire traduisant l'électroneutralité des phases en présence :

$$n(\text{A}^{n+}) + (\text{NH}_4^+) = 2(\text{SO}_4^{2-}).$$

Il est alors possible d'appliquer la méthode des restes au système considéré à condition d'envisager les véritables constituants du système qui sont : l'eau, le sulfate d'ammonium et le sulfate d'albumine.

Nous pouvons préciser la signification de cette restriction par les considérations géométriques suivantes : définissons chaque reste analysé par les valeurs de quatre variables réduites :

$$x = \frac{N_{\text{NH}_4^+}}{N_{\text{NH}_4^+} + nN_{\text{A}^{n+}} + 2N_{\text{SO}_4^{2-}} + N_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{N_{\text{NH}_4^+}}{\Delta}$$

$$y = \frac{nN_{\text{A}^{n+}}}{\Delta} \quad z = \frac{2N_{\text{SO}_4^{2-}}}{\Delta} \quad t = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta}$$

les grandeurs N étant les nombres d'ion-grammes ou de molécule-grammes des différentes particules contenues dans un échantillon analysé.

Si le nombre n de charges positives de la molécule polypeptidique est constant, les variables réduites sont soumises aux deux conditions :

$$\begin{aligned} x + y + z + t &= 1, \\ x + y &= z. \end{aligned} \quad \begin{aligned} (a) \\ (b) \end{aligned}$$

Si nous disposons trois axes Ox , Oy , Oz dans un même plan à 60° l'un de l'autre (fig. 12), tout point intérieur au secteur Ox , Oy sera défini par trois distances x , y et z qui satisferont à la condition (1). L'axe Oz étant pris perpendiculairement aux trois premiers les droites de conjugaison joignant les points représentatifs des précipités et des solutions en équilibre eugendreront dans le système Ox, y, z une surface réglée coupant le plan Ox, z ($t = 0$) suivant la droite $z = 0.5$, et le plan z, Oy ($x = y = 0$) suivant la droite $t = 1$. Ces deux droites étant

parallèles, la surface réglée est un plan défini par les points représentatifs de l'eau ($x=y=z=0, t=1$), du sulfate d'ammonium ($x=t=0, y=z=0,5$), et du sulfate d'albumine ($y=t=0, x=z=0,5$).

Dans ces conditions, le comportement du système peut être décrit par le tracé des droites de conjugaison dans leur plan d'existence O'BC. Des affinités convenables sur les échelles permettront de rendre le triangle O'BC équilatéral de façon à pouvoir se servir des quadrillages usuels. Les résultats analytiques concernant les particules NH_4^+ , SO_4^{4-} ,

A^{m+} et H_2O pourront être portés sur les quatre axes obtenus en projetant les directions Ox, Oy, Oz, Ot sur le plan O'BC. La figure 13 permet de

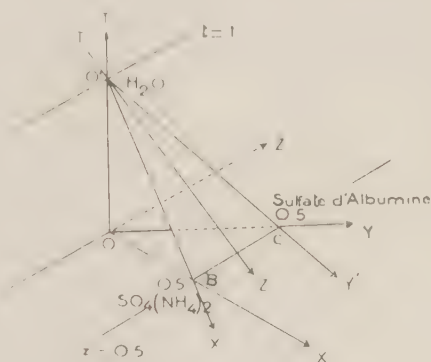


Fig. 12.

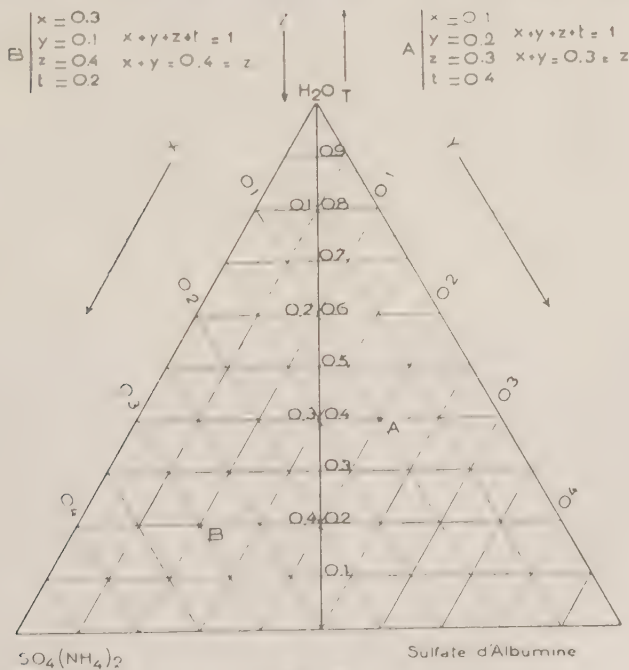


Fig. 13.

se rendre compte que les axes et les échelles obtenus satisfont aux deux relations (a) et (b).

Cette représentation plane n'est possible que si la valeur de n reste constante dans les conditions de l'expérience. Dans le cas contraire, les droites de conjugaison développent dans l'espace $Oxyz$ une surface réglée d'autant plus gauche que n varie dans un plus large domaine.

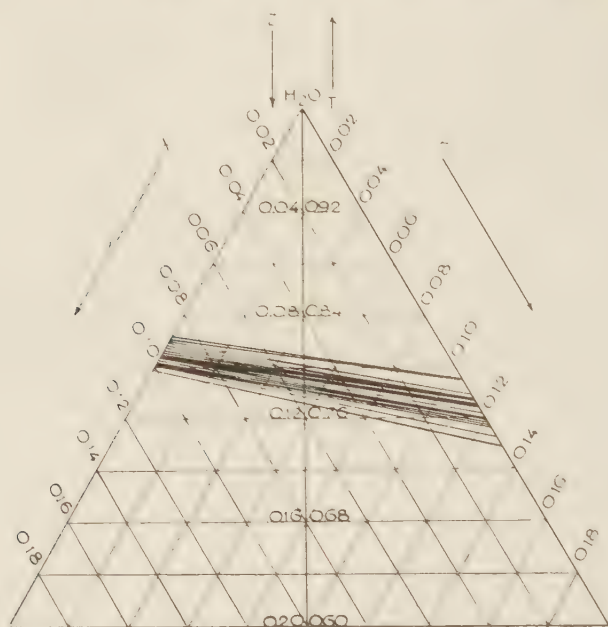


Fig. 14.

Résultats expérimentaux. — Les figures 14 et 15 rassemblent les résultats analytiques relatifs à l'étude de la répartition des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ dans le précipité protéinique et la solution surnageante. Dans les deux phases, l'albumine a été dosée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet (278,5 Å). L'ion sulfate par précipitation par le chlorure de baryum (la fin de précipitation étant mise en évidence par la variation de pente de la courbe conductimétrique). L'ion ammonium par évaluation de l'ammoniac déplacé par la soude après séparation de l'albumine par coagulation, et l'eau par différence.

La comparaison entre les résultats analytiques relatifs aux ions SO_4^{2-} et NH_4^+ contenus dans le précipité protéinique, montre que la macromolécule albuminique dont la masse moléculaire a été prise égale

à 67 500 (°) porte un nombre approximativement constant de charges positives dans les conditions expérimentales qui correspondent à sa précipitation totale. Nous avons adopté définitivement une valeur moyenne $n = 120$ et corrigé en conséquence les résultats expérimentaux relatifs aux ions NH_4^+ .

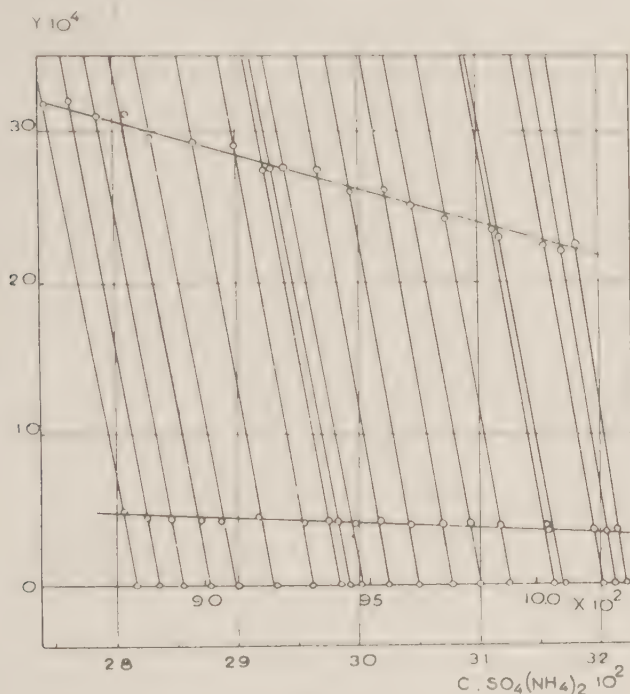


Fig. 15.

Le diagramme 14 permet de localiser dans le plan d'existence des droites de conjugaison la région intéressante qui correspond à une précipitation totale de l'albumine. Sur le graphique 15, nous avons dilaté les échelles de façon à pouvoir représenter clairement les points figuratifs des systèmes initiaux et des phases qui se séparent au cours du relargage. Nous y avons porté les axes Ox et Oy dans des directions orthogonales, ce qui revient à faire une affinité sur la variable y . La solubilité de la substance protéique étant très faible dans les solu-

(43) The SVEDBERG et B. SJÖGREN, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 3318 ; The SVEDBERG et B. SJÖGREN, *J. amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2855.

tions de sulfate de concentration supérieure à 28 p. 100, la courbe de solubilité est confondue avec l'un des axes.

Interprétation des résultats. — L'ensemble des droites de conjugaison forme un faisceau très légèrement divergent, coupant le segment eau-sulfate d'albumine. Cette disposition confirme le fait que la phase solide

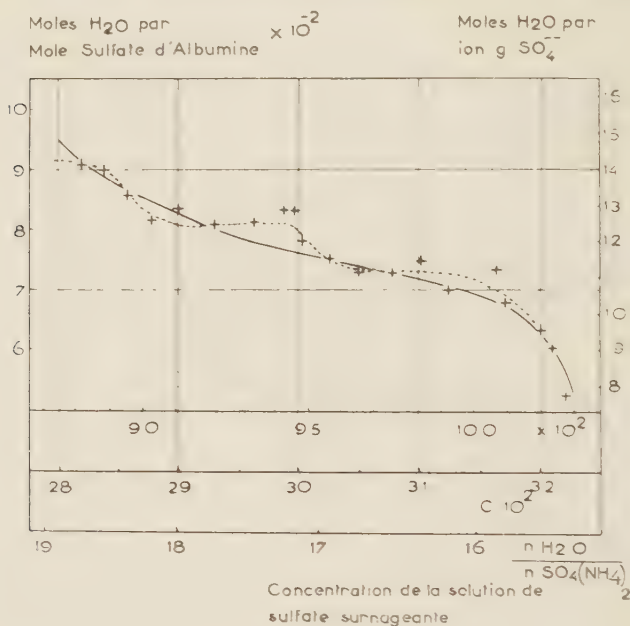


Fig. 16.

qui se dépose lors de la précipitation de la substance protéique doit être considérée en première approximation comme un sulfate d'albumine hydraté, gonflé par la solution mère.

L'analyse du phénomène telle que nous l'avons présentée ne permet pas de préciser davantage la structure qui prend naissance dans ces conditions. Nous avons seulement déterminé que la macromolécule polypeptidique y intervient par un apport d'environ 120 charges électro-positives, mais il ne nous est pas possible de distinguer un mécanisme de précipitation dans lequel l'anion minéral établirait de véritables ponts électrostatiques inter ou intramoléculaires, d'une simple fixation de l'ion sulfate sur la molécule protéique entraînant uniquement un alourdissement de celle-ci. Il est probable que les deux processus ont lieu simultanément.

En supposant arbitrairement le sulfate d'albumine sous la forme $A^{120} \dots 60 SO_4^{2-}$, il est possible d'évaluer la quantité d'eau fixée par le composé organique à partir de la position du point d'intersection de la droite de conjugaison avec l'axe eau-sulfate d'albumine.

La courbe de fixation d'eau ainsi obtenue (fig. 16) rappelle celles que nous avons déjà décrites dans le cas d'un polymère électriquement neutre, comme l'alcool polyvinylique en présence de solutions aqueuses d'un sel précipitant.

Ces résultats expérimentaux nous conduisent à penser que la précipitation de l'albumine par le sulfate d'ammonium est un phénomène double. Les charges électrostatiques positives portées par la chaîne polypeptidique placée dans des conditions acides par rapport à son point isoélectrique sont d'abord neutralisées par les anions du sel minéral; ce phénomène est suivi d'un effet d'insolubilisation et d'hydratation en milieu concentré en électrolyte analogue à celui que nous avons observé avec l'alcool polyvinylique.

Ce mécanisme rend compte de l'enrichissement de la phase solide en eau et en ions sulfate, et de son appauvrissement en ions ammonium. Il explique l'influence simultanée du pH et de la force ionique dans la précipitation des protéines. Il est également en accord avec le fait que la solubilité de l'albumine dans les solutions électrolytiques est décrite par la loi empirique de Cohn ⁽⁴⁴⁾ :

$$\log s = \log s_0 - K\Gamma,$$

Γ étant la force ionique, qui est formellement analogue à la relation qui peut être prévue à partir de la théorie de P. J. W. Debye.

Nos conclusions s'accordent avec celles de D. G. Dervichian et J. Mossé ⁽⁴⁵⁾ en ce qui concerne la signification que l'on doit attribuer à la solubilité de l'albumine dans les solutions de sulfate d'ammonium. Les droites de conjugaison du diagramme ternaire sulfate d'albumine-eau-sulfate d'ammonium ne convergeant pas vers le sommet relatif au polypeptide, cette grandeur ne peut être éventuellement définie que pour des systèmes représentés par des points alignés sur une même droite de conjugaison. Nous avons pu également constater, comme ces auteurs le signalent, que la composition des phases qui se séparent dans des mélanges satisfaisant à cette condition, dépend de la position du point représentatif de l'ensemble sur la droite de conjugaison. Cet effet se traduit dans la zone de concentration où la précipitation de l'albumine n'est que partielle, par l'impossibilité de définir une courbe de solubilité de l'échantillon polypeptidique. Il ne peut s'expliquer qu'en supposant un fractionnement de la substance protéinique au cours du relar-

⁽⁴⁴⁾ E. J. COHN, *Physiol. Rev.*, 1925, **5**, 349.

gage, et prouve, par conséquent, l'hétérogénéité de l'albumine obtenue après les opérations de fractionnement classiques.

L'inégalité des concentrations des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ dans la phase solide suggère l'existence d'un équilibre de Donnan entre le précipité protéinique et la solution surnageante. Nous n'avons pas écarté cette hypothèse.

L'application de l'équation de Donnan au système étudié conduit à prévoir entre les variables réduites x et z relatives aux ions NH_4^+ et SO_4^{2-} la relation :

$$(zx^2)_{\text{précipité}} = (zx^2)_{\text{solution}}$$

et, dans la mesure où l'albumine est totalement précipitée :

$$(zx^2)_{\text{précipité}} = (x^3)_{\text{solution}}$$

Les valeurs calculées de ces deux produits font apparaître une légère différence systématique, les résultats correspondant à la phase solide étant inférieurs à ceux qui sont relatifs à la solution. Des écarts de ce type ont déjà été signalés par d'autres expérimentateurs ⁽⁴⁵⁾.

Néanmoins, il nous paraît évident que les phénomènes que nous avons décrits se confondent expérimentalement avec l'effet Donnan. Si la loi quantitative de Donnan ne s'applique pas toujours rigoureusement aux équilibres de gonflement des polyélectrolytes, nous suggérons que la cause en est peut-être dans l'analyse trop simple que l'on donne généralement de ce phénomène et qui est à l'origine de la formule en question.

Il est en effet ordinairement admis que l'équilibre de distribution des ions entre un polyélectrolyte peu soluble et une solution saline est atteint lorsque le potentiel chimique du sel AB est le même dans les deux phases ⁽⁴⁶⁾ :

$$\begin{aligned} (\bar{G}_A)_0 + RT \text{Log } a_A + (\bar{G}_B)_0 + RT \text{Log } a_B \\ = (\bar{G}_A)_0 + RT \text{Log } a'_B + (\bar{G}_B)_0 + RT \text{Log } a'_B, \\ a_A a_B = a'_A a'_B, \end{aligned}$$

$a_A a_B a'_A a'_B$ étant les activités des deux types d'ions dans le précipité et dans la solution surnageante.

En supposant les coefficients d'activité égaux dans les deux phases :

$$x_A x_B = x'_A x'_B,$$

les variables x étant les concentrations correspondantes.

⁽⁴⁵⁾ M. E. J. BIGWOOD, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1939, **21**, 1102.

⁽⁴⁶⁾ S. GLASSTONE, *Textbook of physical Chemistry*, D. Van Nostrand Co., Inc., Toronto, New York, London, Second Edition, p. 1260.

Cette dernière hypothèse nous semble assez restrictive dans le cas d'un gel où la concentration en matière protéique est notable et où la présence du polypeptide doit provoquer un ordonnancement des particules ioniques différent de celui qui existe dans la solution surnageante.

L'interprétation que nous avons été amené à proposer pour rendre compte des résultats de nos dernières expériences conduit finalement à préciser la nature de l'effet Donnan dans les précipités protéiques qui prennent naissance par relargage dans les solutions électrolytiques concentrées.

CONCLUSION

Afin de préciser la nature et le mécanisme de l'hydratation des polymères organiques, nous avons étudié le comportement des systèmes ternaires hétérogènes : composé macromoléculaire-eau-sel minéral, en leur appliquant une méthode analytique connue sous le nom de « méthode des restes », et utilisée en chimie minérale dans la détermination des formules des sels doubles ou hydratés à solubilité non congruente.

Nos recherches ont été effectuées sur un macropolymère de synthèse de structure simple : l'alcool polyvinylique, et sur un polyélectrolyte naturel : la sérum-albumine.

Il nous est apparu que les phénomènes observés, tant en ce qui concerne les variations de solubilité que la répartition des réactifs, pouvaient être utilement rapprochés des équilibres de démixtion auxquels participent l'eau, un solvant organique et un sel minéral, compte tenu du comportement thermodynamique particulier des solutions macromoléculaires.

Dans le premier cas, nous avons montré que la fixation préférentielle d'eau par l'alcool polyvinylique placé au contact d'une solution électrolytique aqueuse, est due principalement à un effet de sélection électrostatique que les particules ioniques exercent sur les deux constituants diélectriques du système, et non pas à une coordination chimique de l'eau et du composé macromoléculaire. La valence et le rayon des ions, la concentration de la solution saline, la constante diélectrique statique et la cohésion interne du macropolymère sont les facteurs qui déterminent l'intensité du phénomène.

Le mécanisme proposé est identique à celui qui a été imaginé par P. J. W. Debye pour interpréter la diminution de solubilité des gaz et de l'éther dans l'eau chargée de sels minéraux. Le parallélisme que nous avons établi entre les deux effets justifie de façon simple la corrélation que nous avons mise en évidence entre le pouvoir précipitant d'un électrolyte vis-à-vis de l'alcool polyvinylique et l'existence d'une

quantité importante d'eau « non solvante » du composé minéral dans le précipité organique. Il conduit également à prévoir une action différente de solutions de même force ionique (effet lyotrope), et à ranger les divers électrolytes utilisés dans un ordre compatible avec les séries déjà connues (séries de Hoffmeister).

Nos résultats nous ont également permis de préciser que l'influence solubilisante de certains sels s'accompagne d'une surconcentration de ceux-ci dans la phase organique. Nous avons interprété ce phénomène en prenant en considération les forces non électrostatiques, et plus spécialement les interactions de dispersion de London, susceptibles de s'exercer entre les différentes particules en présence. Ce comportement particulier peut alors être mis en relation avec la structure et certaines propriétés physiques de l'électrolyte cristallisé (point de fusion, solubilité en milieu organique).

Les conclusions précédentes, généralisées à un composé macromoléculaire plus complexe comme la sérum-albumine, permettent d'interpréter la distribution des réactifs dans les deux phases qui se séparent au cours du relargage de cette protéine par un sel minéral, mais il faut tenir compte de l'affinité du polyélectrolyte vis-à-vis des particules chargées.

Néanmoins, dans le cas d'un sel dont les ions ne sont pas susceptibles de former des associations chimiquement coordonnées avec les fonctions latérales de la chaîne polypeptidique, comme le sulfate d'ammonium, l'insolubilisation doit être considérée comme le résultat d'un effet électrique analogue à celui que nous avons précédemment décrit, s'exerçant sur la macromolécule préalablement salifiée par l'un des ions du sel minéral.

Le comportement du système hétérogène sérum-albumine-eau-sulfate d'ammonium peut alors être interprété en assimilant la phase solide à un sulfate d'albumine gonflé manifestant une hydratation comparable à celle que nous avons mise en évidence dans le cas d'un macropolymère non chargé.

Le mécanisme ainsi suggéré revient finalement à une tentative d'explication de l'effet Donnan présenté par les gels protéiniques placés au contact de solutions électrolytiques concentrées.

L'examen systématique des points conjugués dans le diagramme représentatif du système ternaire ainsi constitué prouve en outre que l'albumine obtenue après les opérations de fractionnement classiques n'est pas homogène.

*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Ecole supérieure de Physique et Chimie, Paris.*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Diffraction des rayons X
par les polymères imparfaitement cristallisés.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 juin 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

